

CHIMIE



Antoine HOSTE
Corentin CHATELIER
Alexander MICKLEWRIGHT

\mathcal{PC}^*
LYCÉE DU PARC
2012 – 2013

Table des matières

I	Chimie Organique	6
1	Carbonyles	7
1.1	Acétalisation (Catalyse Acide)	7
1.2	Protection	7
1.3	Réduction	7
1.4	Additions Nucléophiles	8
1.5	Tautomérie céto-énol	9
1.6	Énolate	9
1.7	Aldolisation - Cétolisation	9
1.8	Crotonisation	10
1.9	C-Alkylation	11
1.10	Réactions des α -énones	11
1.11	Dialkylation α - β	12
1.12	Annélation de ROBINSON	12
2	Acides Carboxyliques	13
2.1	Propriétés	13
2.2	Estérification	13
2.3	Dérivés d'acide	14
2.3.1	Chlorures d'acyle	14
2.3.2	Anhydrides	14
2.3.3	Ester	15
2.3.4	Réduction des esters	15
2.4	Synthèse des amides	16
2.5	Hydrolyse des fonctions dérivées d'acide	16
2.5.1	Chlorures d'acyle et Anhydrides	16
2.5.2	Esters	16
2.5.3	Amides	17
2.5.4	Nitriles	17
2.6	Synthèse Malonique	17
3	Alcènes	19
3.1	Hydrogénation	19
3.1.1	Hydrogénation catalytique des alcanes	19
3.1.2	Hydrogénation partielle des alcynes	19
3.2	Hydroboration	20
3.2.1	Boration	20

3.2.2	Oxydation des alkylboranes	20
3.2.3	Bilan de l'hydroboration	20
3.2.4	Halogenation	20
3.3	Epoxydation	20
3.3.1	Formation de l'époxyde	20
3.3.2	Hydrolyse	21
3.4	Synhydroxylation	21
4	Hydrocarbures aromatiques	22
4.1	Halogénéation	22
4.2	Alkylation	23
4.3	Acylation	23
4.4	Nitration	24
4.5	Polysubstitutions électrophiles	24
4.5.1	Règle de HOLLEMAN	24
4.5.2	Régiosélectivité	25
4.6	Oxydation	25
5	Spectroscopie infrarouge et RMN	26
5.1	Niveaux d'énergie d'une molécule	26
5.2	Spectroscopie infrarouge	26
5.2.1	Principe	26
5.2.2	Allure du spectre	27
5.2.3	Tables	27
5.3	Résonnance magnétique nucléaire	27
5.3.1	Principe	27
5.3.2	Etude du signal	28
5.3.3	Aspect des pics	29
6	Théorie de HÜCKEL simple	31
6.1	Théorie des orbitales moléculaires	31
6.1.1	Approximations	31
6.1.2	Méthode CLOA	31
6.1.3	Recouvrement	32
6.1.4	Interactions entre deux OA	32
6.1.5	Equation séculaire	32
6.2	Théorie de HÜCKEL simple	33
6.2.1	Principe	33
6.3	Application	35
6.3.1	Ethylène	35
6.3.2	Acétylène	36
6.3.3	Butadiène	36
7	Les matériaux polymères : généralités et synthèse	37
7.1	Généralités	37
7.1.1	Structure	37
7.1.2	Caractéristiques moléculaires des polymères linéaires	38
7.1.3	La chimie macromoléculaire	39

7.2	Polymérisation par étapes	39
7.2.1	Exemples	39
7.2.2	Fonctions réactives et fonctionnalités	40
7.2.3	Mécanisme général	40
7.3	Polymérisation en chaîne	41
7.3.1	Caractères généraux	41
7.3.2	Polymérisation radicalaire homogène	41
7.3.3	Polymérisation anionique	44
7.3.4	Comparaison des polymérisation anionique et radicalaire	45
8	Les matériaux polymères : architecture et propriétés physico-chimiques	46
8.1	Architecture des polymères	46
8.1.1	Enchaînement des unités monomères	46
8.1.2	Structure spatiale des polymères	49
8.1.3	Structure configurationnelle des polymères	49
8.1.4	Conformation d'une chaîne flexible	51
8.1.5	Interactions entre chaînes	52
8.1.6	État solide	52
8.2	Interactions solvant-polymère	56
8.2.1	Conditions de solubilité : gonflement	56
8.2.2	Conséquences, applications	57
8.3	Propriétés thermomécaniques	58
II	Chimie Générale	59
9	Définition des fonctions d'état F et G	60
10	Le Potentiel Chimique	61
11	Équilibres Chimiques	64
12	Diagrammes d'Ellingham	66
12.1	Oxydes	66
12.1.1	Dioxygène	66
12.1.2	Oxydes	66
12.2	Thermodynamique de l'oxydation du zinc	67
12.2.1	Equilibres en présence	67
12.2.2	Enthalpie libre standard de réaction	67
12.2.3	Equation des droites	67
12.2.4	Diagramme d'Ellingham du Zinc	68
12.2.5	Détermination graphique de la pression de corrosion	68
12.3	Diagrammes d'Ellingham	69
12.3.1	Principe de construction	69
12.3.2	Réduction d'un oxyde	69

13 Mélanges Binaires - Équilibres de Phase	70
13.1 Binaires Liquide/Vapeur (Systèmes fermés)	70
13.1.1 Variance	70
13.1.2 Solutions liquides idéales	70
13.1.3 Solutions Réelles	72
13.1.4 Théorème des Moments Chimiques	73
13.1.5 Propriétés colligatives	74
13.2 Binaires Liquide/Solide (Systèmes Fermés)	75
14 Équilibres d'Oxydoréduction	76
14.1 Rappels de première année	76
14.2 Pile	77
14.3 Formule de NERNST	78
14.4 Potentiel d'électrode	79
14.4.1 Electrode à hydrogène	79
14.4.2 Définition du potentiel d'électrode	79
14.5 Utilisation des potentiels d'oxydoréduction	80
14.6 Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH	80
14.6.1 Position du problème	80
14.6.2 Domaine de prédominance/Domaine d'existences	81
14.7 Quelques diagrammes	81
14.7.1 Eau	81
14.7.2 Fer	82
14.7.3 Zinc	85
14.7.4 Cuivre	86
15 Electrolyse	89
15.1 Approche thermodynamique	89
15.1.1 Exemple	89
15.1.2 Essai d'interprétation thermodynamique	89
15.1.3 Vérifications expérimentales	89
15.2 Généralités sur les courbes intensité-potentiel	90
15.2.1 Insuffisance de la thermodynamique	90
15.2.2 Phénomène de transferts	90
15.2.3 densité de courant, mesure de la vitesse	90
15.2.4 Tracé des courbes	90
15.2.5 Allure des courbes	91
15.2.6 Interprétation	92
15.2.7 Applications à quelques systèmes électrochimiques	92
16 Phénomènes de corrosion	93
16.1 Nature de la corrosion	93
16.2 Corrosion uniforme	93
16.2.1 Approche thermodynamique	93
16.3 Corrosion différentielle	94
16.3.1 Corrosion par aération différentielle	94
16.4 Etude cinétique	95

16.4.1	Couple M^{2+}/M_s	95
16.4.2	Couple M^{2+}/M_s en présence d'eau	95
16.5	Méthode de protection contre la corrosion	95
16.5.1	Courbe de polarisation d'un métal	95
16.5.2	Protection cathodique	96
16.6	Conclusion	97

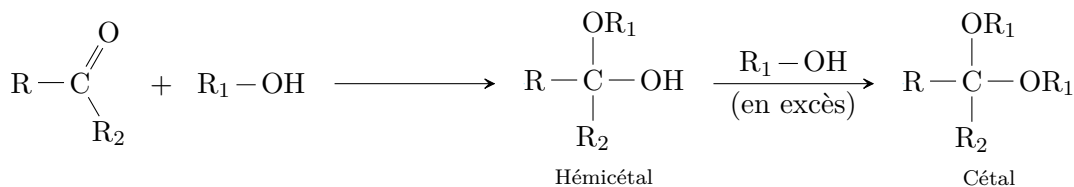
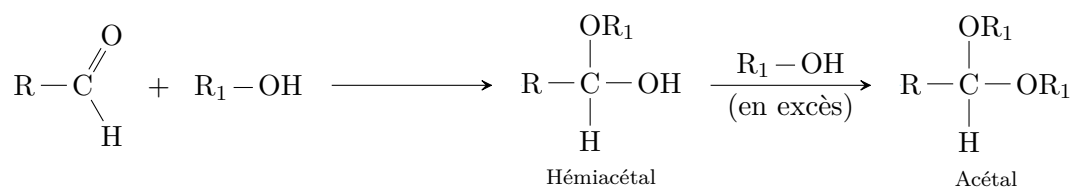
Première partie

Chimie Organique

Chapitre 1

Carbonyles

1.1 Acétalisation (Catalyse Acide)



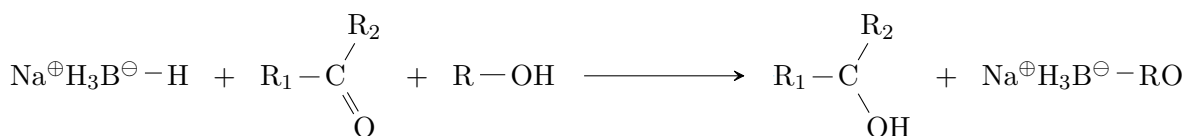
Mécanisme : $\text{a/b} \rightleftharpoons \text{A.N.R}_1\text{OH} \rightleftharpoons \text{a/b} \rightleftharpoons \text{a/b} \rightleftharpoons \text{E} \rightleftharpoons \text{A.N.} \rightleftharpoons \text{a/b}$

1.2 Protection

A l'aide d'un diol. z.B : glycol $\left(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \right)$

1) Protection 2) Réaction 3) Déprotection

1.3 Réduction

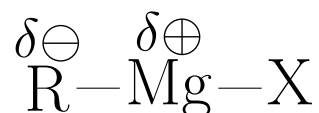


⇒ Pas d'action sur $C=C$

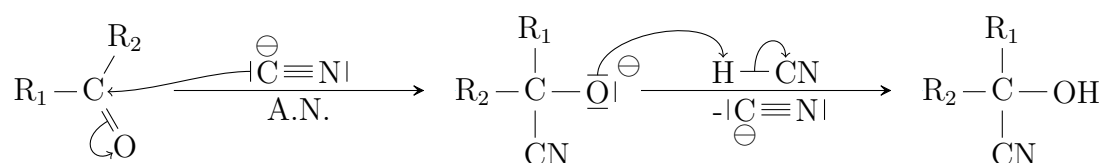
Rq : NaH, LiH!

1.4 Additions Nucléophiles

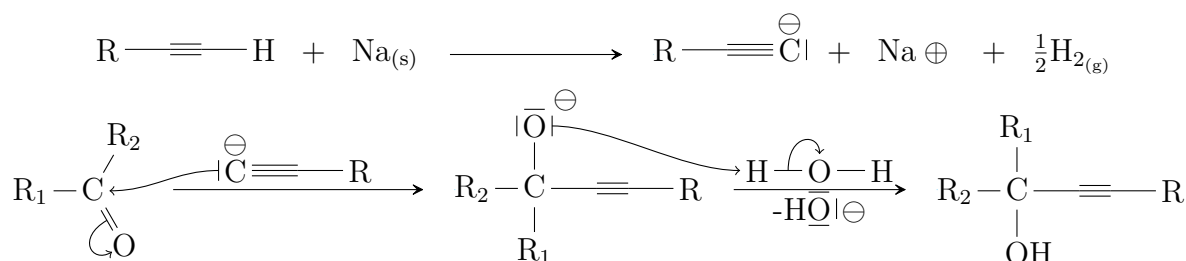
★ Organomagnésiens : BASES avant tout!!!



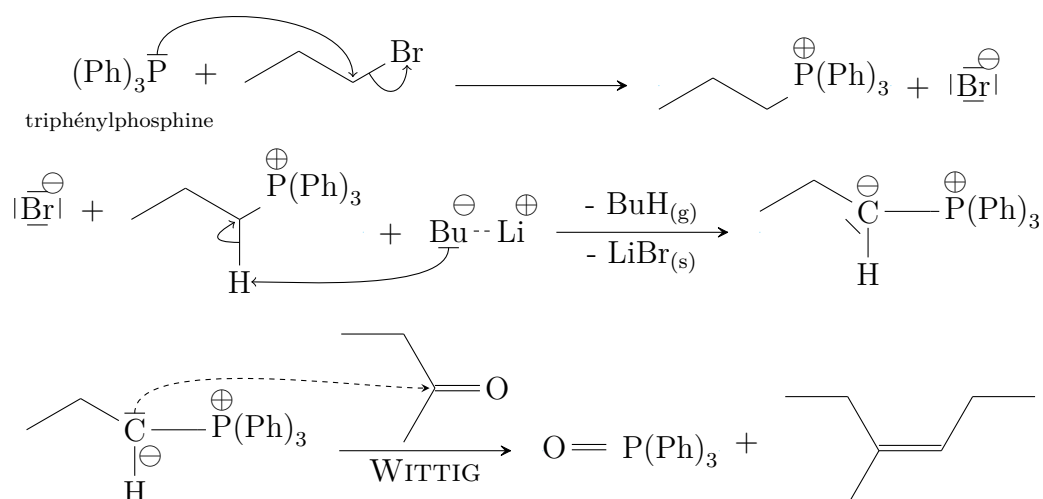
★ Cyanure d'Hydrogène :



★ Alcynures :

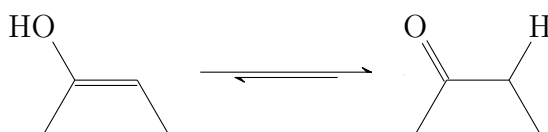


★ Ylures de Phosphore :

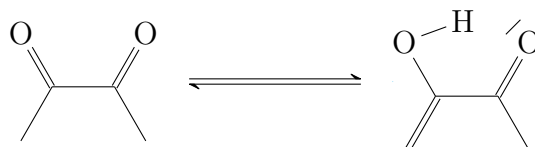


1.5 Tautomérie céto-énol

Équilibre rapide.

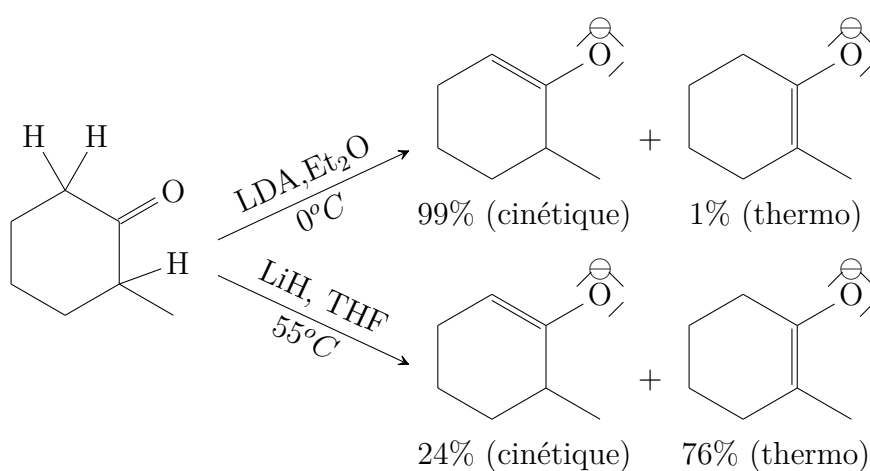


Avec des β -dicétones, liaisons Hydrogène :



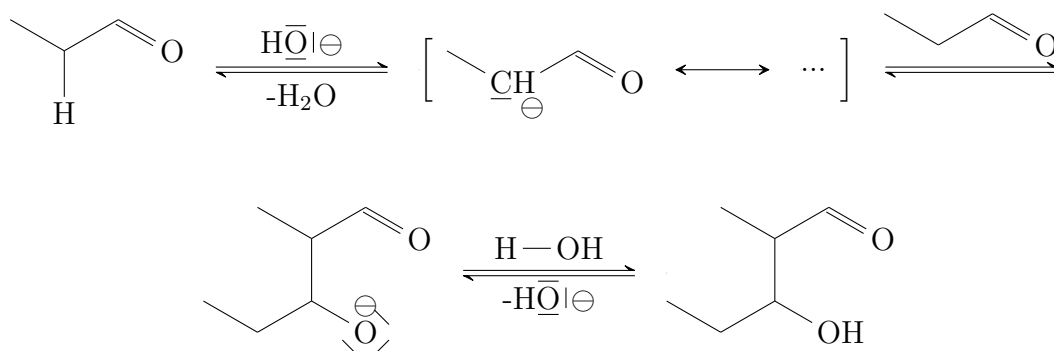
1.6 Énolate

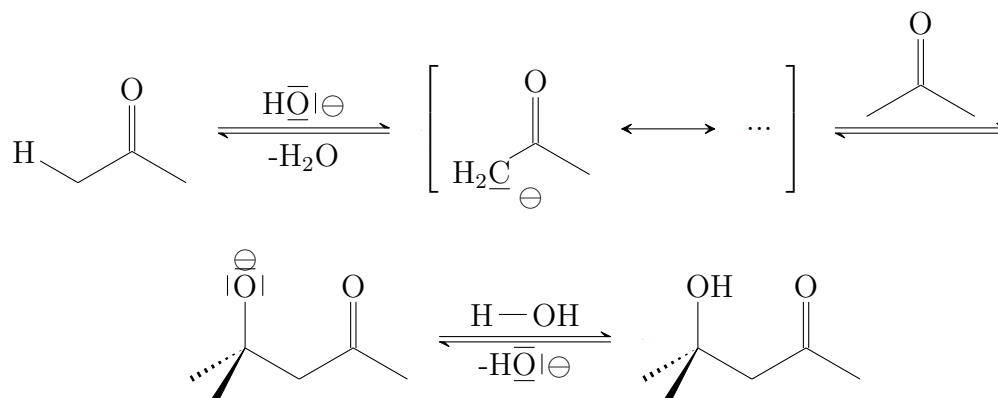
Obtention à l'aide d'une base forte : amidure ($\text{NH}_3/\text{NH}_2^\ominus$) ou hydrure (LiH , NaH) ou LDA (diisopropylamidure de lithium).



1.7 Aldolisation - Cétolisation

Aldolisation



Cétolisation

Polyaddition En milieu basique, la réaction peut se poursuivre.

Rétroaldolisation - Rétrocétolisation

Condensations croisées : Selon la nature des réactifs :

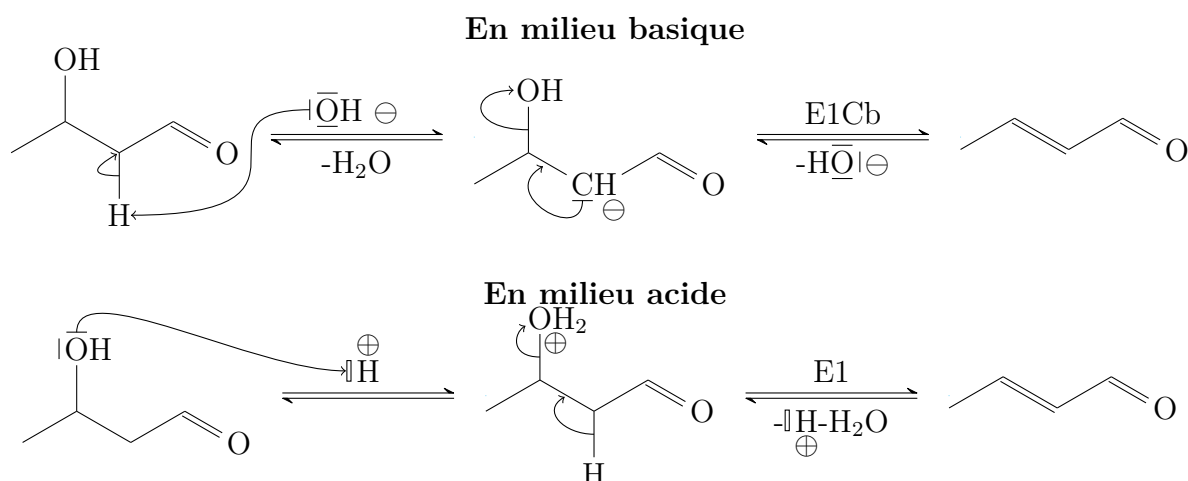
2 Aldéhydes (différents) énoles → pas de sélection : 4x 25%.

1 Aldéhyde + 1 cétone énoles → cétole issu de A+C majoritaire. Aldol issu de A+A, minoritaire. Cétole issu de C+C, ultraminoritaire.

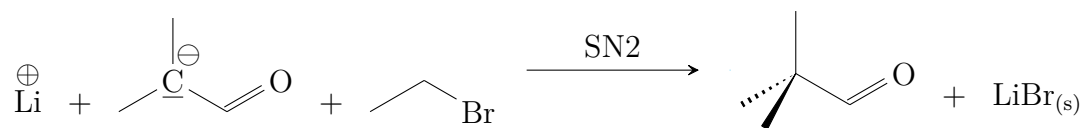
1.8 Crotonisation

Déshydratation d'un aldol ou d'un cétole.

Sélectivité : obtention de C=C et C=O conjuguées, C=C substituée au maximum, (E) majoritaire devant (Z).

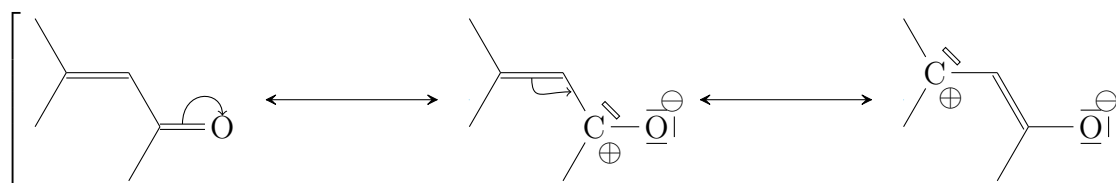


1.9 C-Alkylation



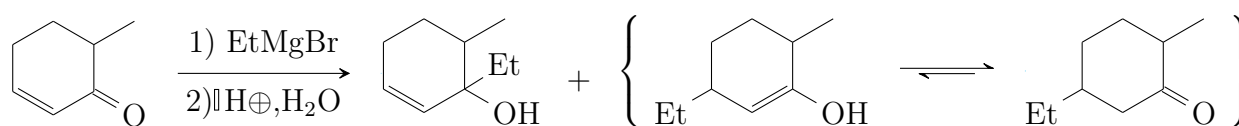
1.10 Réactions des α -énones

Préparation : par réaction de **Crotonisation** ou par oxydation des alcools allyliques (avec MnO_2).

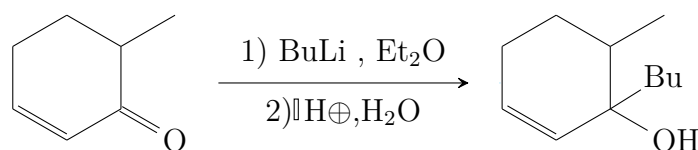
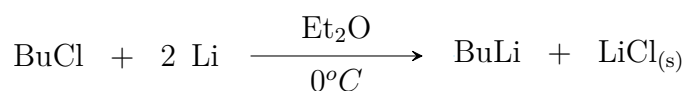


\Rightarrow Attaques/Additions 1-2 ou 1-4

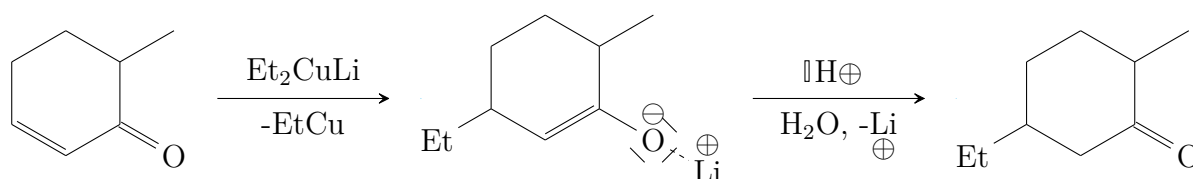
★ Organomagnésiens : Pas de sélectivité marquée entre 1-2 et 1-4.



★ Organolithiens : Additions **1-2**

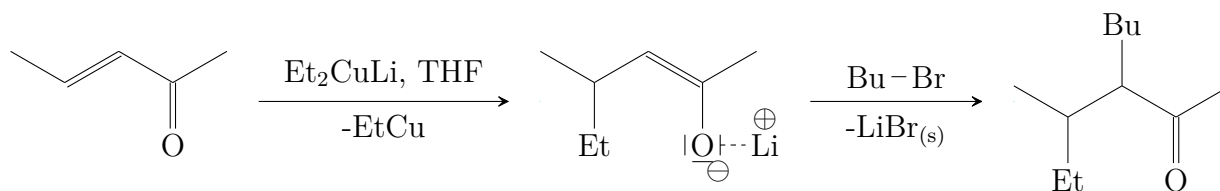


★ Organocuprates lithiés : Additions **1-4**



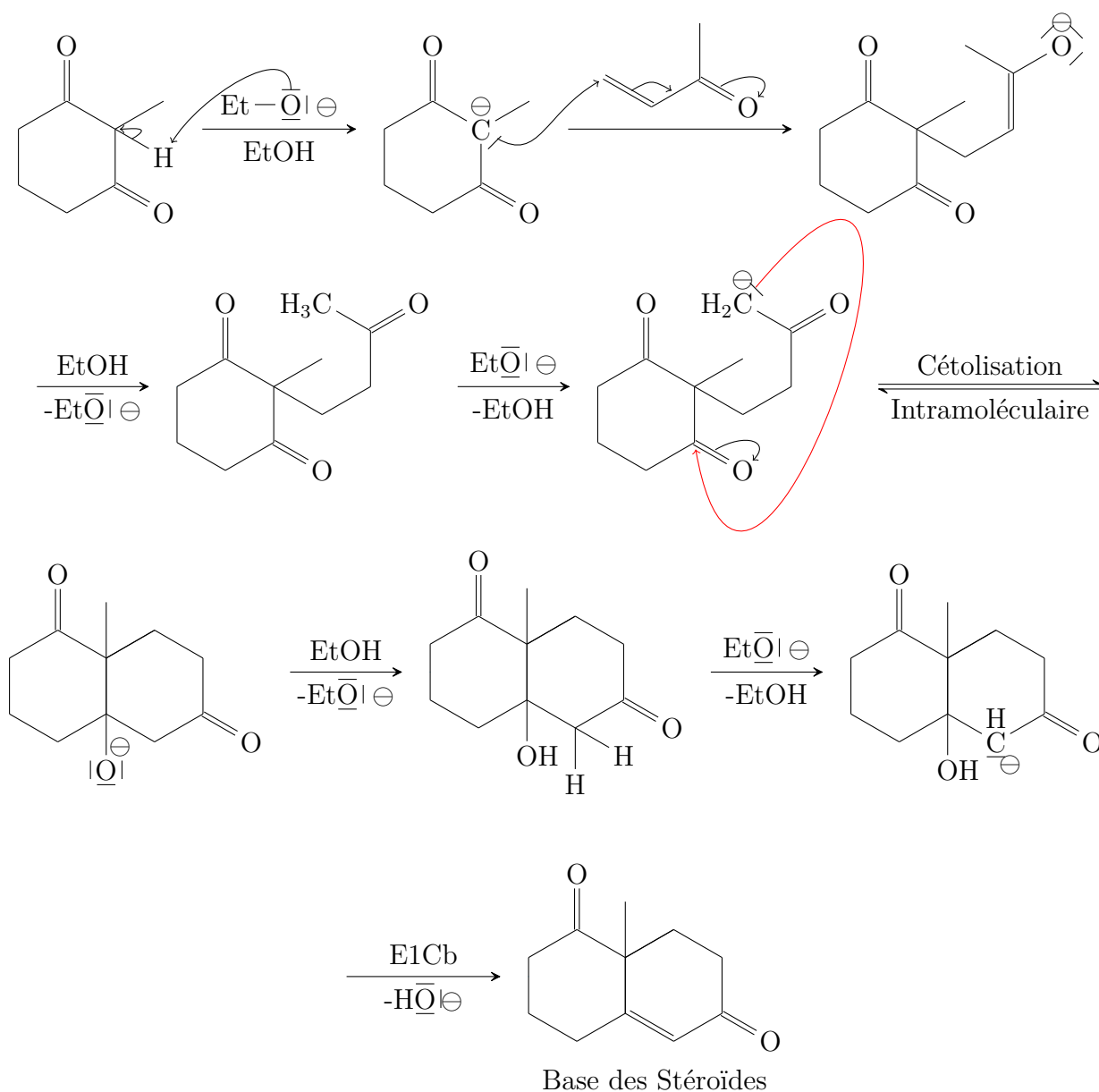
1.11 Dialkylation α - β

Addition 1-4 suivie d'une C-Alkylation.



1.12 Annélation de ROBINSON

Cyclisation à 6 chaînons. β -dicétone (ou cétoester) + α -énone.



Chapitre 2

Acides Carboxyliques

2.1 Propriétés

Structure de type AX_3 au voisinage du C fonctionnel. Géométrie plane. Présence de liaisons hydrogènes (LH) intermoléculaires \rightarrow formation de dimères.

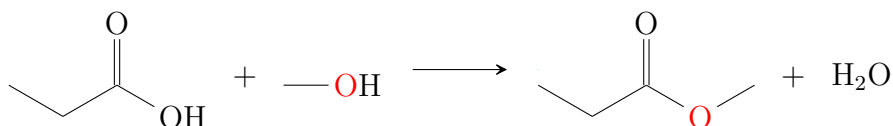
IR :

$$\begin{aligned}\sigma_{C=O} &= 1700 \text{ à } 1750 \text{ cm}^{-1} \\ \sigma_{O-H} &= 2500 \text{ à } 3500 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

RMN :

H fonctionnel : très déblindé, $10 < \delta < 13$ ppm
H porté par C en α , $2 < \delta < 3$ ppm

2.2 Estérification



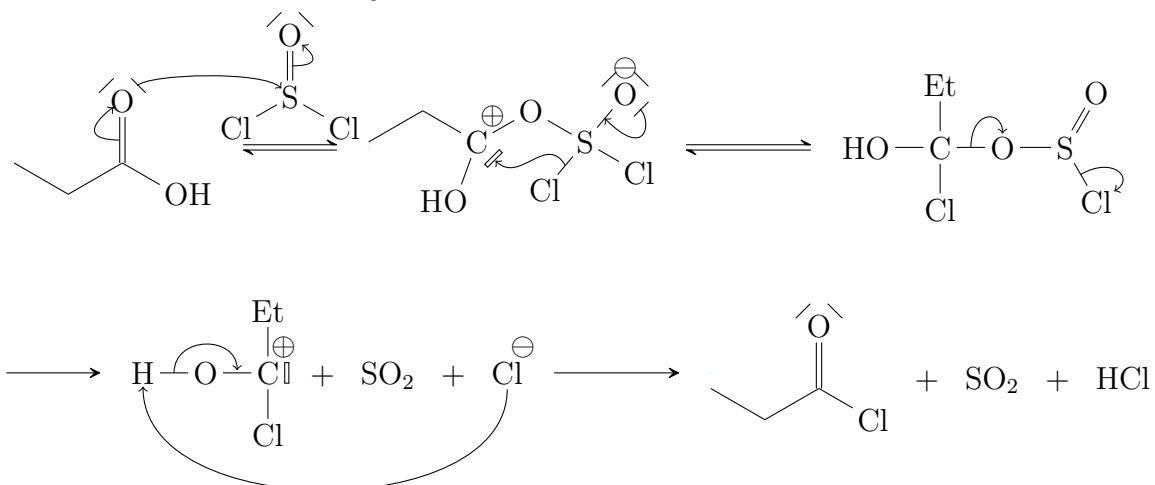
La vitesse augmente avec la température, mais pas le rendement ! La réaction peut être catalysée (H_2SO_4 ou H_3PO_4 ou APTS).

Mécanisme (réaction catalysée)

1. Protonation
2. AN de l'alcool
3. Réarrangement acide/base interne
4. Élimination de l'eau
5. Déprotonation

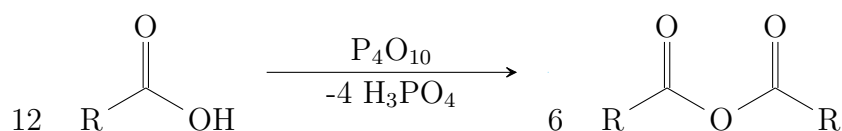
2.3 Dérivés d'acide

2.3.1 Chlorures d'acyle

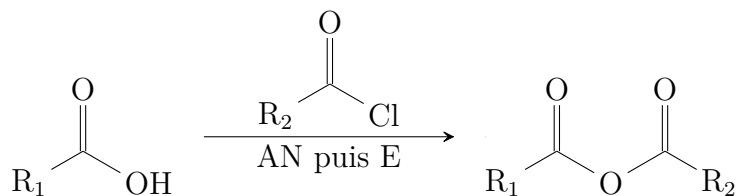


2.3.2 Anhydrides

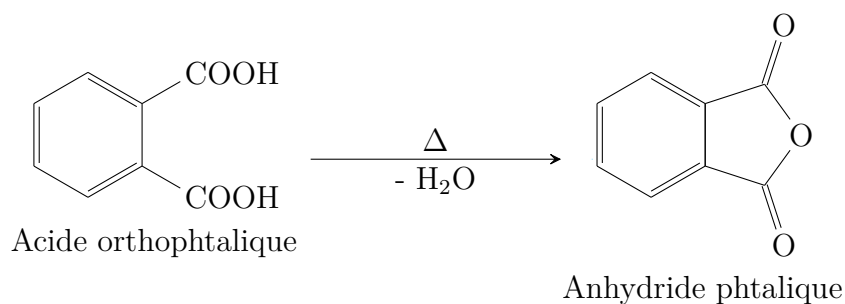
Par **déshydratation** des acides carboxyliques :



Par **substitution nucléophile** sur un chlorure d'acyle (obtention d'un anhydride **mixte**) :



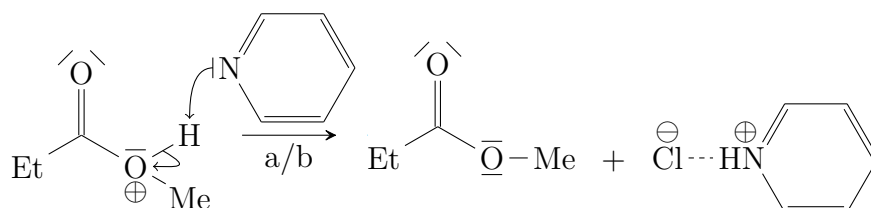
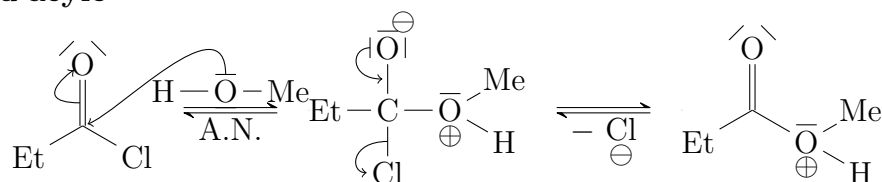
Exemple des diacides :



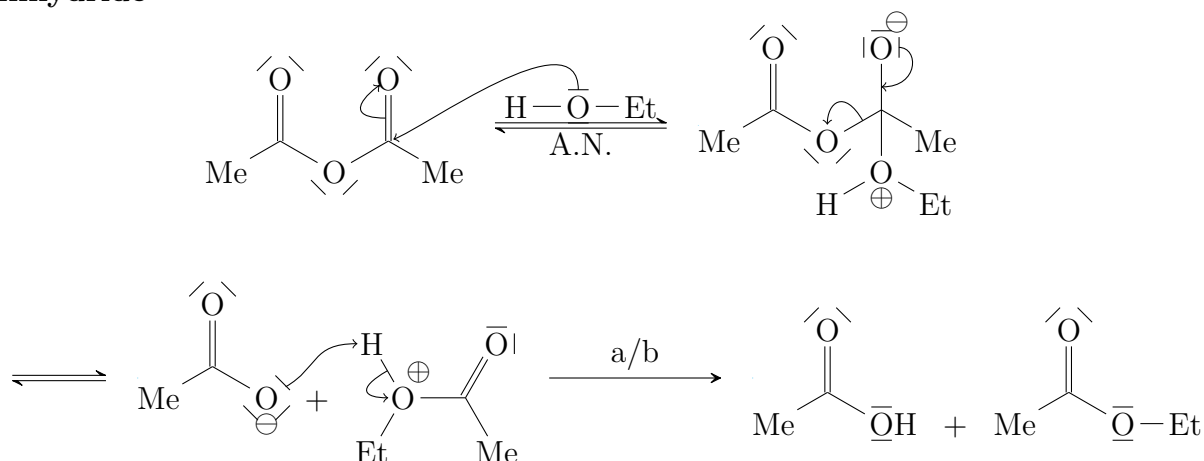
2.3.3 Ester

Par substitution, mécanisme procédant par une addition nucléophile suivie d'une élimination, à partir d'un :

Chlorure d'acyle

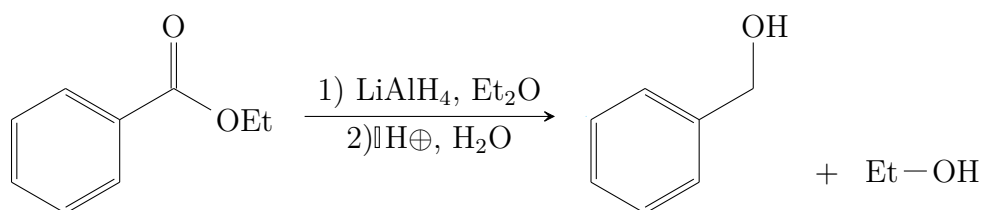


Anhydride



2.3.4 Réduction des esters

Réducteur : tétrahydruroaluminate de lithium LiAlH_4 dans l'éther, milieu anhydre.

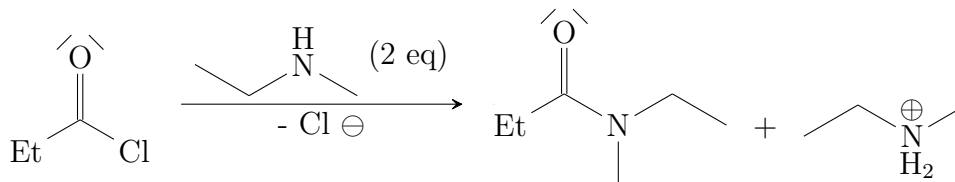


Le groupe ester est relativement inerte, on peut donc l'utiliser comme protection d'un groupe acide ou alcool.

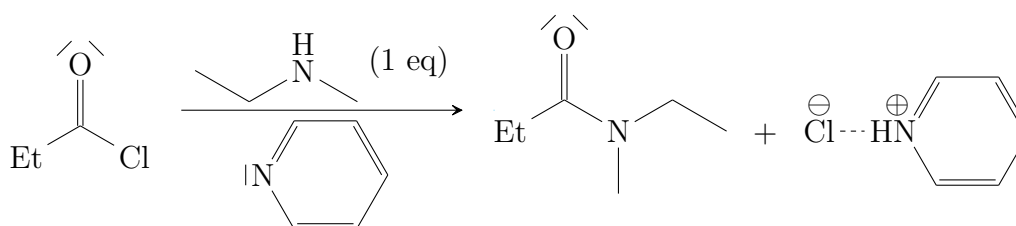
2.4 Synthèse des amides

Obtention par **acylation d'amines primaires ou secondaires**.

Chlorure d'acyle

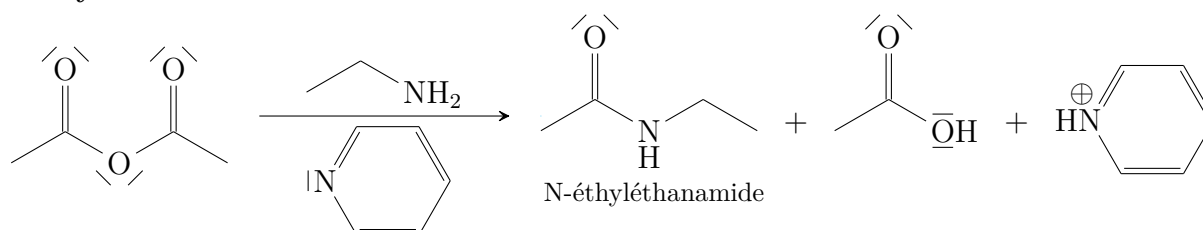


On peut aussi opérer dans un solvant basique tel que la pyridine, afin d'éviter d'utiliser 2 moles d'amines :



Puis isolation de l'amide, élimination de HCl par chauffage, et régénération de la pyridine.

Anhydride



Intérêt : le groupe amide étant moins réactif que le groupe amine, il peut servir de groupe protecteur du groupe amine. (*cf* mésomérie pour la réactivité)

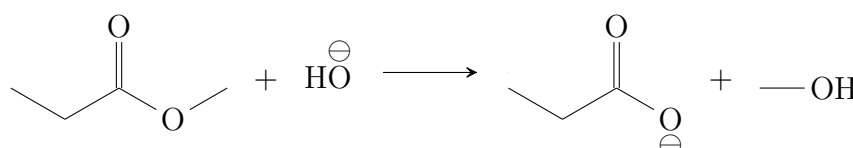
2.5 Hydrolyse des fonctions dérivées d'acide

2.5.1 Chlorures d'acyle et Anhydrides

L'hydrolyse a peu d'intérêt : formation de deux moles d'acide.

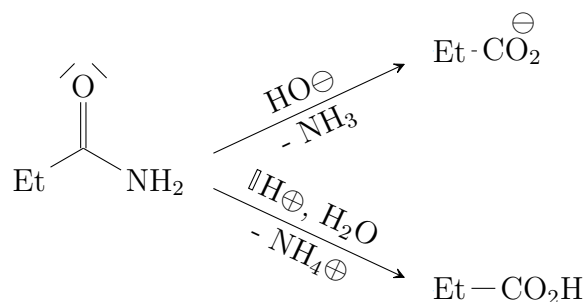
2.5.2 Esters

Il s'agit de la **Saponification**, en présence de HO^- . C'est une réaction totale.

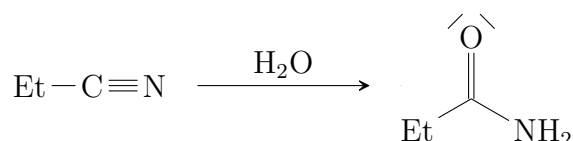


En milieu acide, l'hydrolyse se produit selon le mécanisme inverse de la réaction d'estérification.

2.5.3 Amides



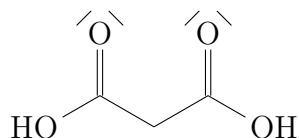
2.5.4 Nitriles



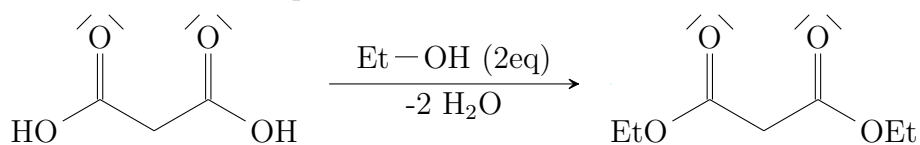
Il est difficile de s'arrêter au stade de l'amide, l'hydrolyse se poursuit.

2.6 Synthèse Malonique

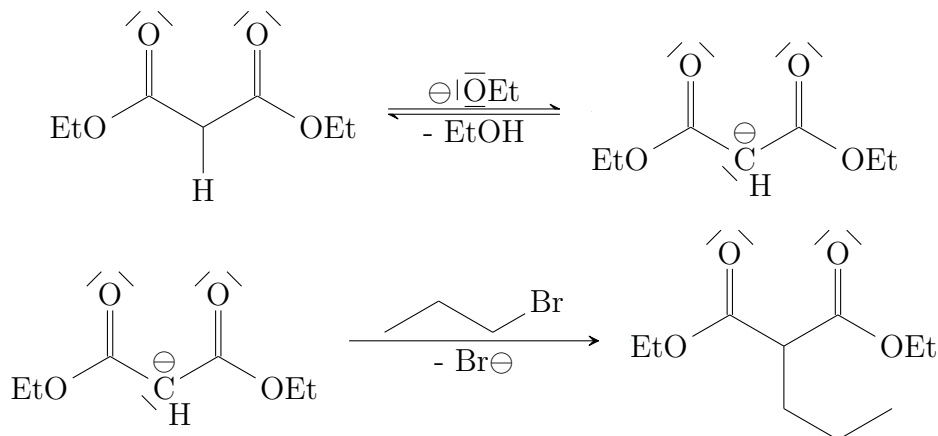
Alkylation, saponification, décarboxylation. C'est une méthode de préparation d'acides carboxyliques à partir de dérivés halogénés, avec allongement de la chaîne carbonée de deux unités. Utilisation de diesters dérivant de l'**acide malonique** :



On protège les fonctions acides par réaction d'estérification : obtention de diesters.

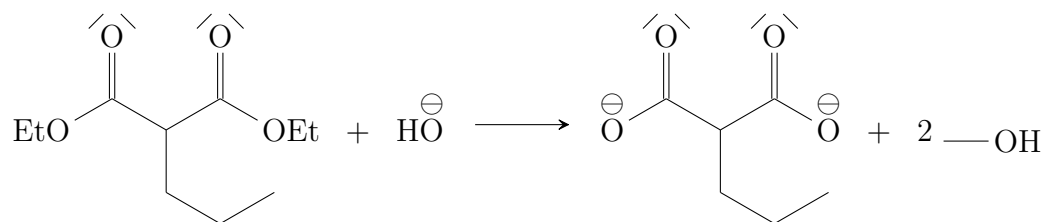


Puis pour obtenir l'anion malonate : utilisation de la base conjuguée de l'acool utilisé, pour enlever le H mobile.



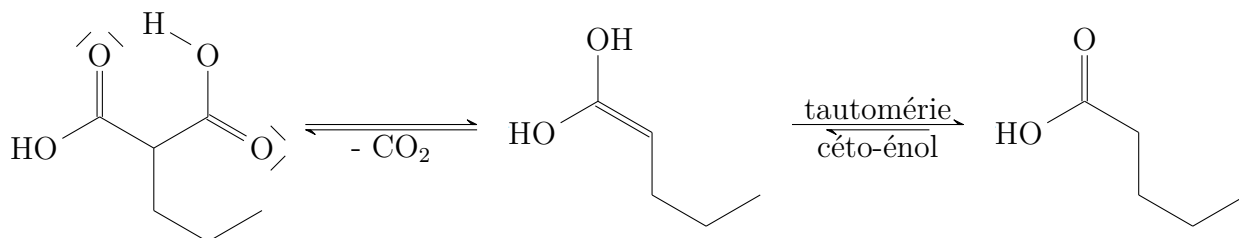
Cette **alkylation** peut aussi s'effectuer avec les β -dicétones, et les cétoesters.

Puis réaction de **saponification**, réaction totale :

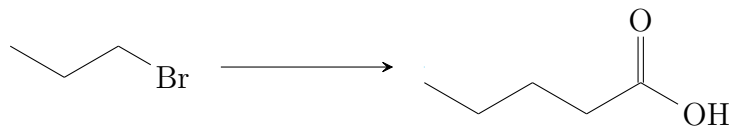


On élimine l'éthanol, et on repasse en milieu acide pour reformer le diacide.

Enfin, **décarboxylation** : élimination de CO_2 . Il s'agit ici d'un mécanisme de transfert circulaire à 6 centres, du fait d'un groupe électroattracteur en β du groupe acide.



Bilan de la synthèse malonique



Chapitre 3

Alcènes

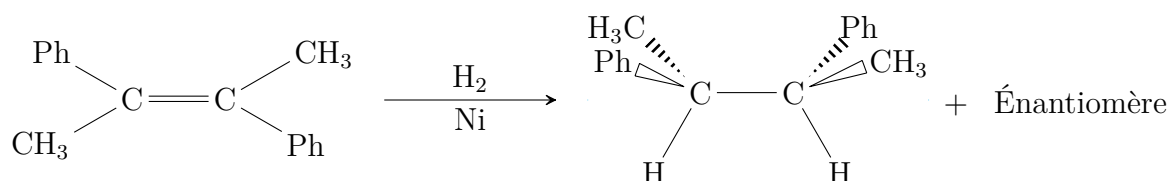
3.1 Hydrogénation

3.1.1 Hydrogénation catalytique des alcènes

Bilan : Alcène + H₂ → Alcane

Catalyse : Nickel

Stereochimie : Addition syn des deux H



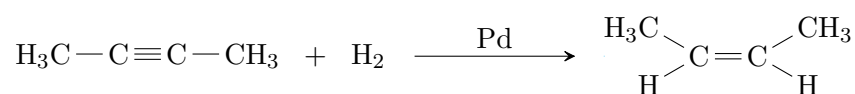
Catalyse hétérogène en plusieurs étapes dans le Nickel

1. **Diffusion externe** des réactifs à la surface d'un grain de catalyseur
2. **Diffusion interne** à l'intérieur des pores du grain
3. **Adsorption** des réactifs
4. **Réaction** entre les espèces
5. **Désorption** des produits
6. **Diffusion interne** des produits
7. **Diffusion externe** des produits

3.1.2 Hydrogénation partielle des alcynes

Pour s'arrêter à l'alcane : nécessité d'utiliser un catalyseur **désactivé**

ex : Pd de LUNDLAR



3.2 Hydroboration

3.2.1 Boration

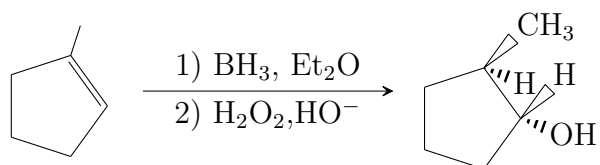
Conduit à un « trialkylborane » où le B se fixe sur le **C** le **moins encombré**



3.2.2 Oxydation des alkylboranes

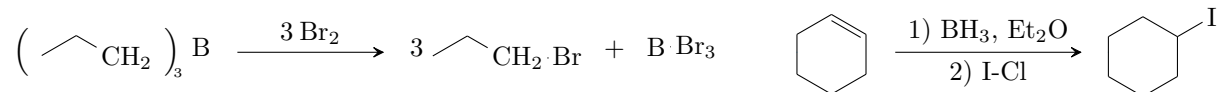
Traitement oxydant des alkylboranes par H_2O_2 en solution basique \rightarrow **alcool**

3.2.3 Bilan de l'hydroboration



3.2.4 Halogenation

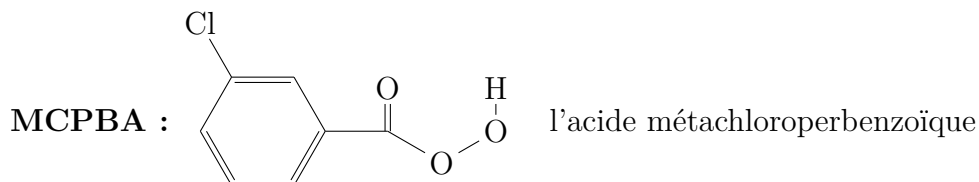
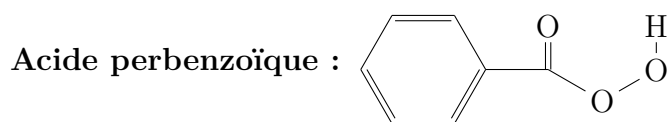
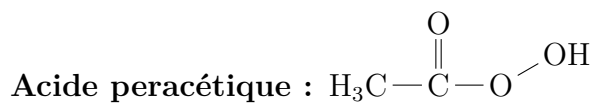
Attaque d'un di-halogène ou du chlorure d'iode sur le un trialkylborane



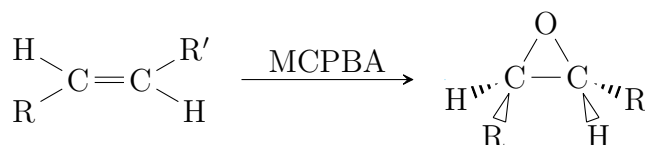
3.3 Epoxydation

3.3.1 Formation de l'époxyde

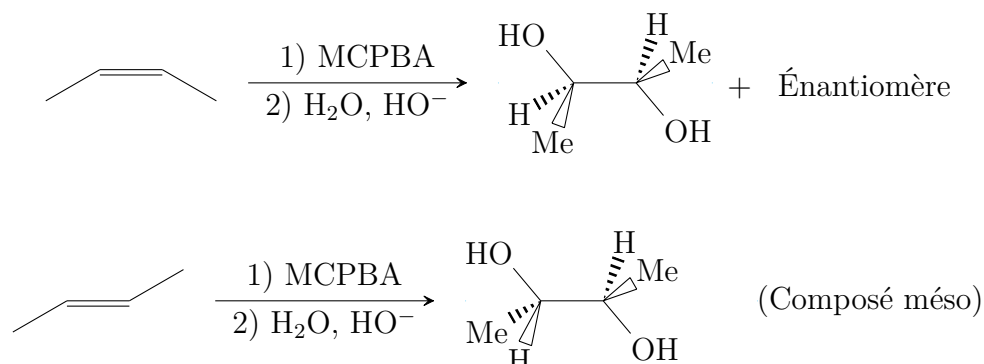
Réaction entre un alcène et un **peracide**. Les acides les plus utilisés sont :



C'est une réaction **stéréospécifique** :

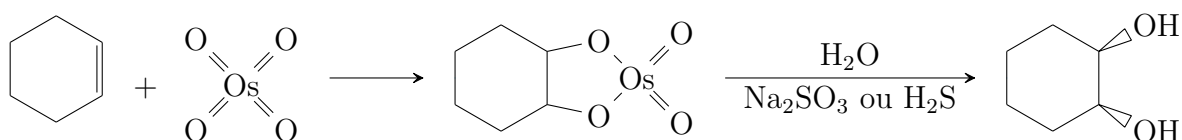


3.3.2 Hydrolyse

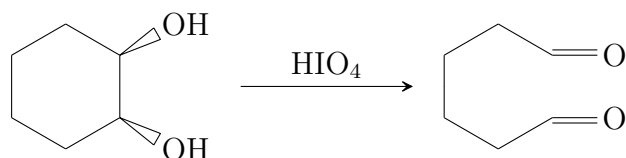


3.4 Synhydroxylation

On utilise KMnO_4 dilué en milieu basique à θ_{amb} ou OsO_4 à θ_{amb} en 48h



★ Coupage des diols par l'acide periodique :



Chapitre 4

Hydrocarbures aromatiques

4.1 Halogénation

★ **Bilan** : $\text{Ph} - \text{H} + \text{X}_2 \longrightarrow \text{Ph} - \text{X} + \text{HX}$

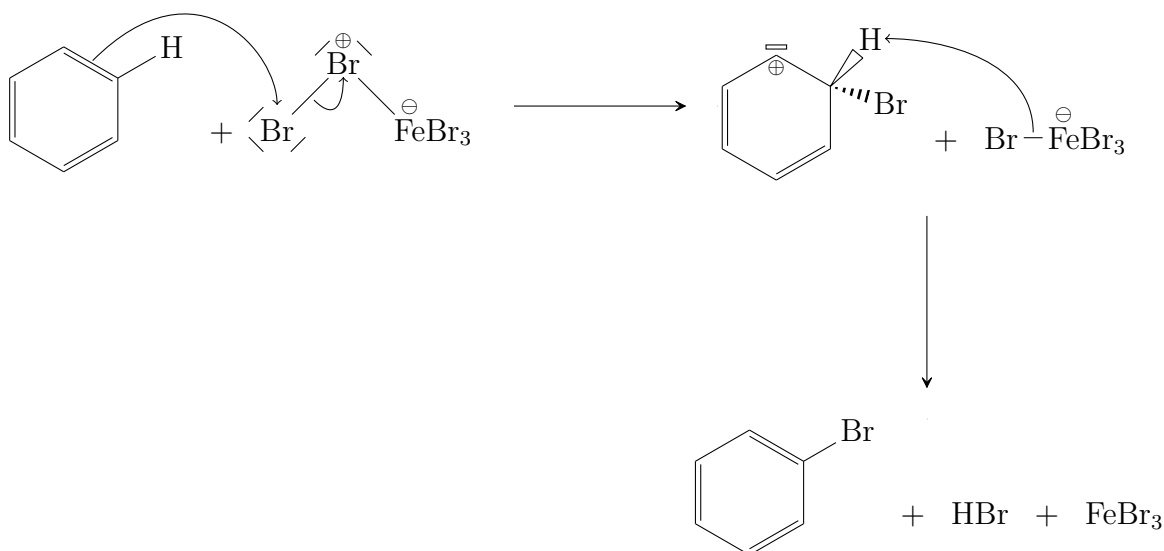
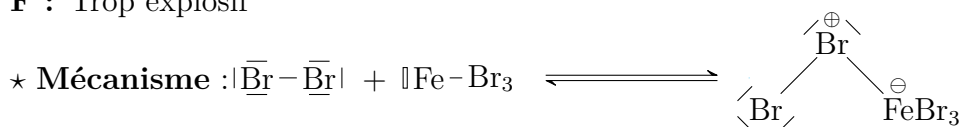
★ **Catalyseurs** selon la nature de X_2 :

Br : FeBr_3 généré *in situ* par action de Br_2 sur Fe ($2 \text{Fe} + 3 \text{Br}_2 \longrightarrow 2 \text{FeBr}_3$)

Cl : AlCl_3 ou FeCl_3

I : Trop mauvais rendement

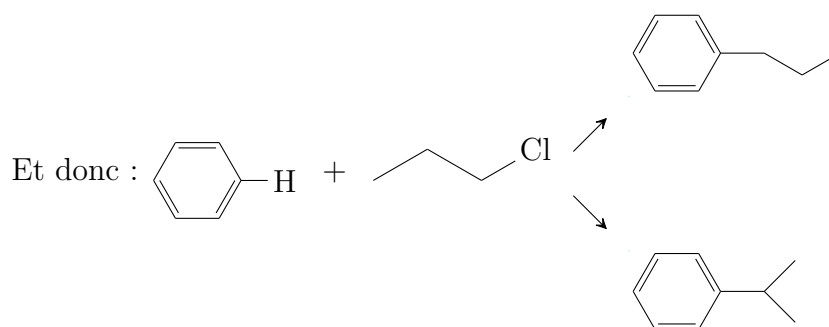
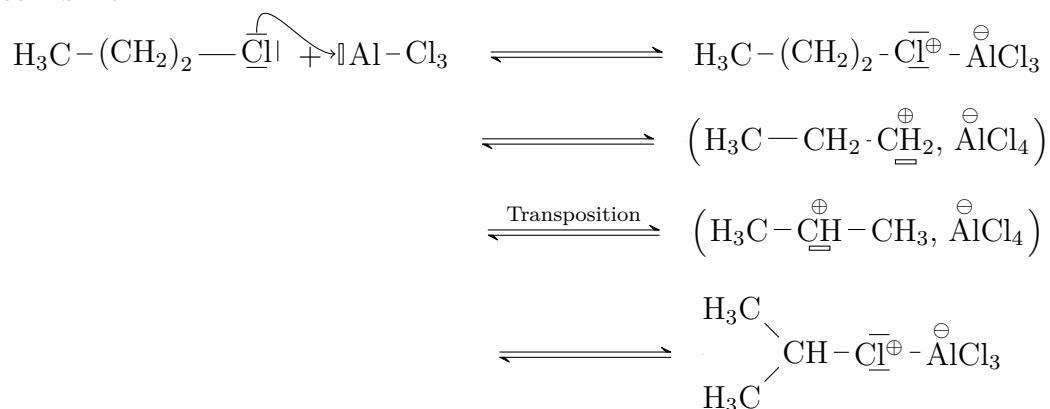
F : Trop explosif



4.2 Alkylation

★ **Bilan :** $\text{Ph} - \text{H} + \text{R} - \text{X} \longrightarrow \text{Ph} - \text{R} + \text{HX}$

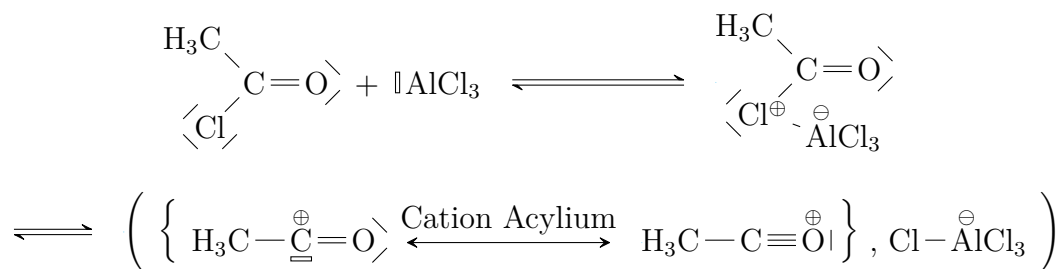
★ **Mécanisme :**



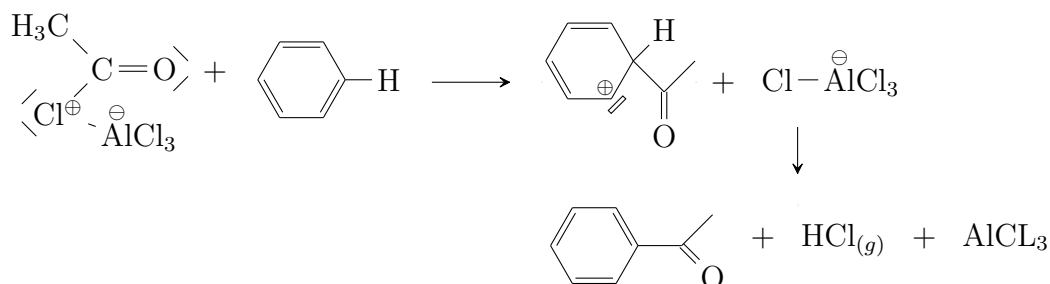
4.3 Acylation

★ **Bilan :** $\text{Ph} - \text{H} + \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \longrightarrow \text{Ph}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \text{HCl}_{(g)}$

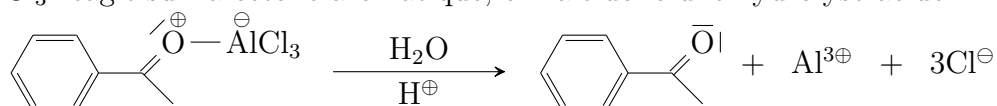
★ **Catalyse par AlCl_3 :**



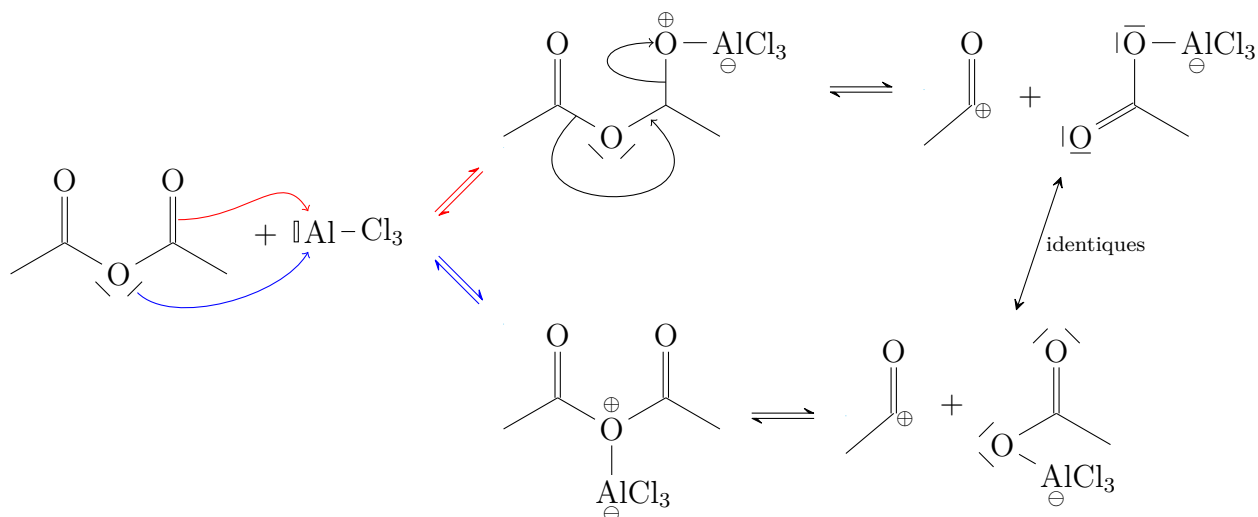
★ **Mécanisme :**



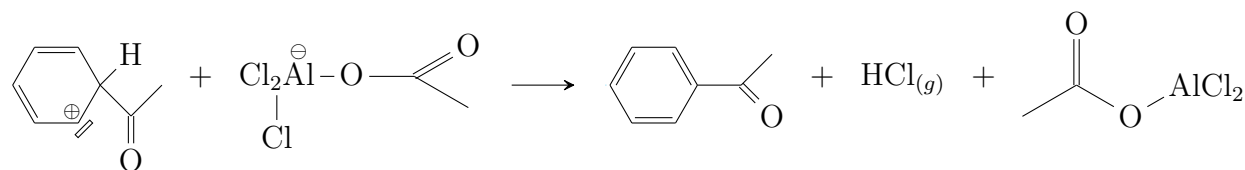
Mais AlCl_3 réagit sur la cétone aromatique, on fait donc une hydrolyse acide.



★ Application aux anhydrides



Et ensuite

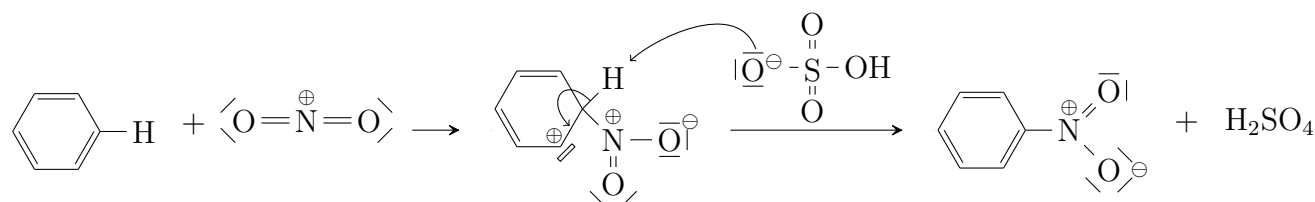


4.4 Nitration

★ **Bilan** : $\text{Ph-H} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ph-NO}_2$ (nitrobenzène) + H_2O

Dans un **mélange sulfonitrique** (H_2SO_4 & HNO_3 concentrés) ou de l'acide nitrique concentré (fumant)

★ **Mécanisme** : $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \underbrace{\text{NO}_2^+}_{\text{Cation Nitronium}} + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{HSO}_4^-$



4.5 Polysubstitutions électrophiles

4.5.1 Règle de HOLLEMAN

La régiosélectivité (orto,para *vs* méta) ne dépend que de la nature du substituant déjà en place. Par contre, les proportions entre ortho et para dépendent du substrat et de l'électrophile.

4.5.2 Régiosélectivité

Effet +I \Rightarrow Ortho,para-orienteur

Effet -I \Rightarrow Meta-orienteur

Effet +M \Rightarrow Ortho,para-orienteur

Effet -M \Rightarrow Meta-orienteur

Sachant que les effets **mésomères** sont toujours **prépondérants** sur les effets inductifs.

Quand il y a plusieurs substituants :

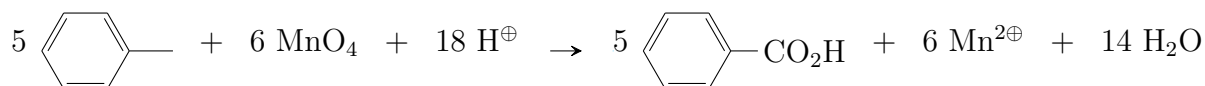
- L'ordre des substitutions est crucial
- Les effets sont additifs
- Un substituant activant l'emporte toujours sur un effet désactivant

4.6 Oxydation

Hormis la combustion, les cycles aromatiques sont très résistants à l'oxydation :

Pas d'ozonolyse ni d'époxydation \neq Alcènes

En revanche la chaîne substituable s'oxyde très facilement, par exemple :



Chapitre 5

Spectroscopie infrarouge et RMN

5.1 Niveaux d'énergie d'une molécule

On se place dans le référentiel barycentrique de la molécule. L'énergie d'une molécule a pour origine les électrons et le mouvement des atomes :

- La vibration : mouvement autour de positions d'équilibres :
 - valence : variation de distance internucléaires
 - déformation : variation d'angles valentiels
 - rotation : autour d'axes passant par le centre d'inertie
- On a donc une énergie totale

$$E = E_e + E_v + E_{rot}$$

- Sous l'effet d'un photon, une molécule peut passer d'un état d'énergie E_1 à un état d'énergie E_2 . On a la relation

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} = h\sigma c$$

où σ est le nombre d'onde de la molécule et égal à l'inverse de la longueur d'onde.

- Lors de la relaxation, la molécule ré-émet toujours moins de photons qu'elle n'en absorbe, c'est pourquoi on peut définir

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

- Il y a plusieurs niveaux de transitions énergétique :

ΔE_{rot}	\ll	ΔE_v	\ll	ΔE_e
0, 5 kJ.mol ⁻¹		10 à 50 kJ.mol ⁻¹		500 kJ.mol ⁻¹
IR lointains, micro-ondes		IR		UV (visibles)

5.2 Spectroscopie infrarouge

5.2.1 Principe

Il s'agit de transitions vibrationnelles. Pour qu'elles soient permises, la transition doit entraîner, pour le groupe, l'existence d'un moment dipolaire variable.

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ permet une grande variation de moment dipolaire

au contraire de $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ dans lequel le moment dipolaire est presque nul.

On procède avec un appareil à infrarouge à transformée de Fourier : L'échantillon est soumis à une impulsion polychromatique. On traite le signal de désexcitation par transformée de FOURIER \Rightarrow on accède aux fréquences absorbées \Rightarrow on a le spectre de la molécule.

5.2.2 Allure du spectre

Usuellement, on porte en ordonnée soit le pourcentage de transmission, parfois l'absorbance ou encore le pourcentage d'absorption.

En abscisse, on a le nombre d'onde, usuellement compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Il y a deux zones sur le spectre :

- $\sigma > 1300 \text{ cm}^{-1}$ où on peut lire les caractéristiques de certains groupes d'atomes.
- $\sigma < 1300 \text{ cm}^{-1}$ appelée zone "d'empreinte digitale" où l'attribution de chaque bande est très délicate mais est une signature de la molécule.

5.2.3 Tables

Groupements	σ (cm^{-1})	Aspect
$\text{C}=\text{C}$	1650 cm^{-1}	faible
$\text{C}\equiv\text{C}$	2100 cm^{-1}	très faible
$\text{C}=\text{O}$	1650-1800 cm^{-1}	intense
$\text{N}-\text{H}$ et $\text{O}-\text{H}$	3000-3500 cm^{-1}	souvent large
$\text{C}_{\text{tetra}}-\text{H}$	$< 3000 \text{ cm}^{-1}$	
$\text{C}_{\text{tri}}-\text{H}$ et $\text{C}_{\text{dig}}-\text{H}$	$> 3000 \text{ cm}^{-1}$	

5.3 Résonnance magnétique nucléaire

5.3.1 Principe

La RMN repose sur l'existence d'un spin nucléaire : les protons et neutrons constitutifs des noyaux ont un spin (ie un moment cinétique) \Rightarrow certains noyaux ont un spin non-nul \vec{I} .

On a la norme de \vec{I} qui est donnée par

$$\hbar\sqrt{I(I+1)}$$

avec I le nombre quantique de spin, entier ou demi entier

A ce spin, on associe un moment magnétique : $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$. Pour ^1H , $I=\pm\frac{1}{2}$ $\gamma = 267,510.10^6 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$

Lorsqu'on place ce proton dans un champ magnétique uniforme et permanent $\vec{B} = B_0\vec{u}_z$,

les protons vont gagner une énergie de $m_I \hbar \gamma B_0$ et la différence d'énergie entre les différents types de protons ($m_I = 1/2$ et $m_I = -1/2$) vaut

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0$$

On est amené à poser $\Delta E = h \nu_0$ et on appelle ν_0 la fréquence de LARMOR de l'appareil utilisé.

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Dans une même molécule, les 1H ne résonnent pas tous à la même fréquence : ils ressentent en effet un champ légèrement inférieur au champ imposé à cause du diamagnétisme de la molécule, des interactions de VAN DER WAALS et du milieu. En conséquence, on n'a plus une fréquence de résonance égale à ν_0 mais à

$$\nu = \nu_0(1 - \sigma)$$

avec σ la constante d'écran, de l'ordre de 10^{-6} ce qui entraîne que $\nu \simeq \nu_0$.

Un échantillon est soumis à l'action d'une impulsion (10 à 50 μs) qui crée un champ magnétique normal à B_0 . On traite la relaxation ($\simeq 1s$) par transformée de FOURIER. Un appareil est identifié par sa fréquence de LARMOR (typiquement de l'ordre de la centaine de MHz).

5.3.2 Etude du signal

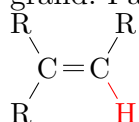
Les variations de fréquences de résonances étant infimes, on préfère travailler sur le déplacement chimique δ qui est donné par la relation

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0}$$

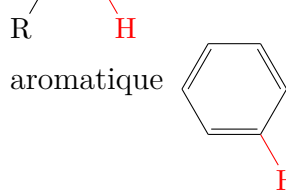
avec

$$\begin{cases} \nu = \text{fréquence du proton} \\ \nu_{ref} = \text{fréquence du proton du TMS } Si(CH_3)_4 \\ \nu_0 = \text{fréquence de larmor} \end{cases}$$

On a choisit le déplacement chimique car contrairement à ν , il ne dépend pas de B_0 . Usuellement, δ est compris entre -12 et 12 ppm mais on rencontre le plus souvent des déplacements chimiques positifs. Si le proton 1H est fortement écarté, on dit qu'il est blindé et δ est faible. Si le proton est faiblement écarté, on dit qu'il est déblindé et δ est grand. Par exemple, un proton vinylique



aura un déplacement chimique compris entre 4 et 6 ppm alors qu'un proton



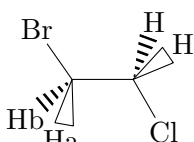
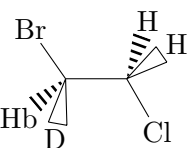
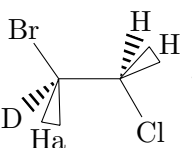
aura un déplacement chimique compris entre 6 et 9 ppm (du au

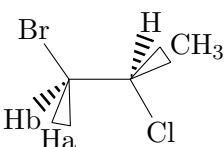
courant de cycle créé par les électrons π délocalisés sur le cycle).

Protons isochrones :

Deux protons sont dits isochrones s'ils ont même déplacement chimique. Pour reconnaître des protons isochrones, on regarde s'ils sont chimiquement équivalents (ie) même environnement électronique.

Il y a un test simple de reconnaissance des protons chimiquement équivalents : on remplace formellement Ha par du deutérium D (molécule A) et Hb par du deutérium D (molécule B). Si A et B sont identiques, stéréoisomères de conformation ou énantiomères, Ha et Hb sont chimiquement équivalents donc isochrones.

Exemple : avec la molécule de 1-bromo-2-chloroéthane . La molécule A serait  et la molécule B serait , qui sont deux énantiomères, donc Ha et Hb sont chimiquement équivalents donc isochrones.

Avec la molécule de 1-bromo-2-chloropropane, , A et B sont diastéréoisomères, donc Ha et Hb ne sont pas chimiquement équivalents.

On superpose souvent aux spectres l'intégration des signaux : la hauteur de l'intégration est proportionnelles au nombre de protons isochrones.

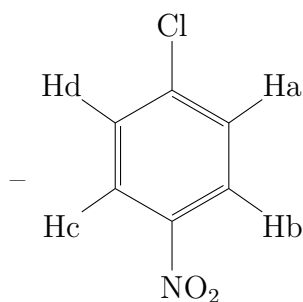
5.3.3 Aspect des pics

On observe une démultiplication en plusieurs pics d'un même signal du à un couplage spin-spin (interactions entre les protons étudiés et leurs voisins).

En solution, les interactions noyaux-noyaux sont en partie responsables de ce couplage J. Il est transmis via les électrons des OM de la molécule. Généralement, J est compris entre 0 et 20 Hz et il est indépendant de \vec{B}_0 . La constante de couplage entre 2 protons séparés par X liaisons est noté x_J (ce qui exclut un solvant comportant des hydrogènes \Rightarrow CCl_4 ou solvants deutériques).

Protons magnétiquement équivalents : Il s'agit de protons isochrones identiquement couplés avec les autres protons de la molécule qui ne leur sont pas équivalents (magnétiquement équivalent \Rightarrow chimiquement équivalent).

Exemples :

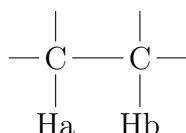


Ha et Hd sont chimiquement équivalents mais sont couplés différemment à Hb donc ils ne sont pas magnétiquement équivalents.

Quelques règles de couplage :

- Les couplages entre protons magnétiquement équivalents ne sont pas observés.
- Le couplage diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'atome ($x_J = 9$ si $x > 3$ ou 5 si conjugaison de liaison).
- Un couplage entre un proton connecté à un hétéroatome et les autres protons est rarement observé.

Multiplicité du signal :



On s'intéresse au couplage entre Ha et Hb.

Hb crée un champ magnétique \vec{b} en Ha. Ha perçoit un champ \vec{b} ou $-\vec{b}$ (dépend du spin) avec une équiprobabilité. D'où $\vec{B}_a = \vec{B}_0(1 - \sigma) \pm \vec{b}$ d'où

$$\nu_A = \nu_C(1 - \sigma) \pm \frac{\gamma b}{2\pi}$$

En posant $J = \gamma b/\pi$, on a $\nu_A = \nu_C(1 - \sigma) \pm J/2$ et on observe un doublet dont les pics sont séparés de J.

Généralisation : Un proton Ha couplé avec n protons Hx équivalents portés par un ou plusieurs atomes de carbones directement connectés au carbone porteur de Ha possède un signal de résonance avec n+1 pics.

Chapitre 6

Théorie de HÜCKEL simple

6.1 Théorie des orbitales moléculaires

6.1.1 Approximations

- BORN-OPPENHEIMER : On considère que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux immobiles
- Approximations orbitalaire la fonction d'onde ψ poly-électronique est impossible à trouver. On pose alors

$$\psi = \prod_{i=1}^n \varphi_i(1 \text{ électron}) = \prod \text{OM}$$

(chaque φ_i décrit le comportement de 2 électrons de nombre quantique magnétique de spin opposé)

- φ_i^2 décrit la densité de probabilité de présence de l'électron numéro i décrit pas φ_i

6.1.2 Méthode CLOA

On admet que chaque φ_i s'écrit comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques X_j centrées sur chaque atomes de la molécules.

Exemple : Pour la molécule d' $\text{H}-\text{Cl}$, chaque Orbitale Moléculaire peut s'écrire $\varphi_i = c_{\text{Hi}} \cdot X_{\text{Hi}} + c_{\text{Cli}} \cdot X_{\text{Cli}}$

Quelques règles :

- On ne peut combiner que des OA de même type de symétrie
- On ne combine que les OA décrivant les électrons de valence
- On ne combine que les OA d'énergie voisine
- Une combinaison de k OA donne k OM
- Une combinaison de 2 OA donne 2 OM : une liante ($E_{\text{OM}} < \min(E_{\text{OA}})$) et une anti-liante : ($E_{\text{OM}} > \max(E_{\text{OA}})$)

6.1.3 Recouvrement

Le critère incontournable "**de même type de symétrie**" se ramène à "**intégrale de recouvrement non-nul**". On définit pour 2 OA l'intégrale S de recouvrement comme

$$S_{AB} = \iiint_{\text{espace}} X_A X_B d\tau \quad |S_{AB}| < 1$$

Si X_A et X_B sont de même signe dans le domaine de recouvrement, X_A et X_B sont dites en phase. Le recouvrement est dit liant si $S_{AB} > 0$, anti-liant sinon.

Plus le recouvrement du nuage électronique est important, plus la molécule est stable.

6.1.4 Interactions entre deux OA

On considère la molécule diatomique A—B. Soit $\varphi = c_A \cdot X_A + c_B \cdot X_B$, chaque OA étant centrée sur "son" atome.

Les OA et les OM sont normées c'est à dire

$$\iiint_{\text{espace}} X_A \cdot X_A \cdot d\tau = 1 = \langle X_A | X_A \rangle \text{ et de même } \langle \varphi | \varphi \rangle = 1$$

On appelle \mathcal{H} l'opérateur hamiltonien mono-électronique, ce qui donne dans l'équation de SCHRÖDINGER :

$$\mathcal{H}(\varphi) = E\varphi$$

Les solutions φ sont appelées fonction propre ou fonction d'onde ou OM. Les valeurs de l'énergie E associée aux OM les valeurs propres de l'opérateur. Si une même valeur propre E est associée à plusieurs OM, ces dernières sont dégénérées. On a comme conséquence directe :

$$\langle \varphi | \mathcal{H}(\varphi) \rangle = \langle \varphi | E\varphi \rangle = E \langle \varphi | \varphi \rangle = E$$

On pose $H_{AA} = \langle X_A | \mathcal{H}(X_A) \rangle$ l'intégrale coulombienne. L'intégrale coulombienne représente l'énergie d'un électron décrit par X_A dans la molécule A—B. La valeur est différente mais très voisine de l'énergie de l'électron décrit par X_A dans l'atome A. On a toujours $H_{AA} < 0$

On pose $H_{AB} = \langle X_A | \mathcal{H}(X_B) \rangle$ l'intégrale de résonance ou d'échange. La valeur absolue de H_{AB} donne une idée de l'intensité des interactions entre A et B.

On a

$$|H_{AB}| \propto |S_{AB}| \text{ et } H_{AB} S_{AB} < 0$$

Pour des OA et OM réelles, $H_{AB} = H_{BA}$ et $S_{AB} = S_{BA}$

6.1.5 Equation séculaire

On part de l'équation de SCHRÖDINGER.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\varphi &= E\varphi \\ \iff \mathcal{H}(c_A \cdot X_A + c_B \cdot X_B) &= E(c_A \cdot X_A + c_B \cdot X_B) \\ \iff c_A \mathcal{H}(X_A) + c_B \mathcal{H}(X_B) &= E(c_A \cdot X_A + c_B \cdot X_B) \end{aligned}$$

On multiplie à gauche par X_A et on intègre sur tout l'espace (ce qui revient à projeter sur X_A) On a donc

$$\begin{aligned} c_A \langle X_A | \mathcal{H} (X_A) \rangle + c_B \langle X_A | \mathcal{H} (X_B) \rangle &= E c_A \langle X_A | X_A \rangle + E c_B \langle X_B | X_B \rangle \\ \iff c_A \cdot H_{AA} + c_B \cdot H_{AB} &= E c_A + E \cdot c_B \cdot S \\ \iff c_A (H_{AA} - E) + c_B (H_{AB} - E \cdot S) &= 0 \end{aligned} \quad (6.1)$$

Idem avec X_B

$$c_A (H_{AB} - E \cdot S) + c_B (H_{BB} - E) = 0 \quad (6.2)$$

Une solution triviale est $c_A = c_B = 0$, pas de sens chimique. Une autre solution serait

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - E \cdot S \\ H_{AB} - E \cdot S & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

C'est le **déterminant séculaire**.

Interaction entre 2 OA identiques

On suppose $H_{AA} = H_{BB}$, ce qui entraîne pour le déterminant séculaire $(H_{AA} - E)^2 - (H_{AB} - E \cdot S)^2 = 0$ on a deux valeurs propres, E_1 et E_2 avec

$$E_1 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \text{ et } E_2 = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S}$$

On peut démontrer que $E_1 < H_{AA} < E_2$. On voit donc que E_1 est l'énergie de l'OM liante φ_1 et E_2 l'énergie de l'OM anti-liante φ_2

Par symétrie, $c_A^2 = c_B^2$

Pour la liante, $c_A = c_B$, pas de surface nodale entre A et B. On exprime la normalisation de φ_1 et on trouve $\varphi_1 = \frac{X_A + X_B}{\sqrt{2}\sqrt{1+S}}$ et de même $\varphi_2 = \frac{X_A - X_B}{\sqrt{2}\sqrt{1-S}}$

On a comme résultat que la différence d'énergie entre l'OM anti-liante et H_{AA} (la déstabilisation) est plus grande que la différence entre H_{AA} et l'énergie de l'OM liante (la stabilisation)

Si les deux OA sont différentes, on a toujours deux OM, dont une liante et une anti-liante, et on a toujours la déstabilisation plus importante que la stabilisation. On a en plus que l'OM liante ressemble/est plus développée sur l'atome dont le coefficient c_i est le plus important en valeur absolue.

6.2 Théorie de HÜCKEL simple

6.2.1 Principe

Séparation des systèmes σ et π : Les systèmes σ et π sont orthogonaux (au sens du produit scalaire) ou encore indépendant. Les OA participantes aux OM σ sont symétriques par rapport à xOy, celles du système π lui sont antisymétriques. On peut donc dissocier

les OM π et σ . on construit le squelette σ de la molécule par recouvrement des OA concernées. On étudie alors le système π dans le champ du squelette σ

Approximation de HÜCKEL : Pour les OM du système π ,

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^m c_{j,i}(Pz_j)$$

avec Pz_j l'OA Pz de l'atome j .

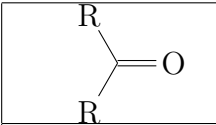
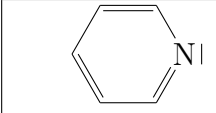
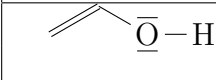
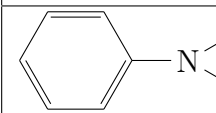
Les intégrales coulombiennes sont notées α_A et sont considérées comme des paramètres. On note pour le carbone $\alpha_C = \alpha < 0$

Les intégrales de résonance sont aussi considérées comme des paramètres et on note encore pour le carbone $\beta_{CC} = \beta$. De plus, $\beta_{AB} = 0$ si les atomes A et B ne sont pas directement connectés et pour tous les atomes, qu'ils soient liés ou non, $S_{AB} = 0$. Le rôle de S perdure à travers β_{AB}

Pour les hétéro-atomes :

- Les intégrales coulombiennes d'un atome X valent $\alpha_X = \alpha + h_X\beta$ et les intégrales de résonances valent soit $\beta_{CX} = h_X\beta$ soit $\beta_{X_1Y_2} = h_{X_1}h_{Y_2}\beta$
- les groupes alkyles sont tous considérés comme des hétéro-atomes apportant deux électrons au système π
- Certains hétéro-atomes apportent 1 électron au système π par exemple les halogènes porté par un C insaturé, certains oxygènes et azotes et certains hétéro-atomes apportent 2 électrons, les groupes alkyles et certains oxygènes et azotes

Exemple :

	Oxygène à 1 électron
	Azote à 1 électron
	Oxygène à 2 électrons
	Azote à 2 électrons

Remarques S=0 supprime la dissymétrie stabilisation/déstabilisation.

Les valeurs exactes de α_X et β_{CX} importent peu, mais l'électronégativité doit être respectée : si $\chi \nearrow$, $\alpha_X \searrow$

Indice de liaison π , charge nette :

- Indice de liaison : Valable uniquement pour 2 atomes i et j directement connectés dans le squelette σ

$$P_{ij} = \sum_{\ell} n_{\ell} \cdot c_{i,\ell} c_{j,\ell}$$

avec n_ℓ le nombre d'électron dans l'OM ℓ Si $P_{i,j}=0$, la liaison est uniquement σ , si $P_{i,j}=1$, la liaison est une liaison π pure.

– Charge nette :

– On définit tout d'abord la charge électronique de l'atome A

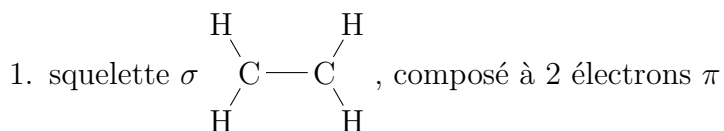
$$q_e(A) = - \sum_{\ell} n_{\ell} c_{A,\ell}^2$$

– On appelle N_A le nombre d'électron fournis au système π . On peut alors calculer la charge nette définie par

$$Q_A = N_A + q_e(A)$$

6.3 Application

6.3.1 Ethylène



2. On écrit le déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

3. On a soit $E=\alpha + \beta$ soit $E=\alpha - \beta$ comme solution. Seule l'OM d'énergie $\alpha + \beta$ est occupée, car c'est celle de plus basse énergie. En prenant pour l'énergie de chaque OM α comme référence et β comme unité, on a :

OM	φ_1	φ_2
énergie	1	-1
c_1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
c_2	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$

4. Si on doit calculer l'indice de liaison π ,

$$P_{12} = 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$$

donc la liaison est purement π

5. De même, la charge nette est nulle

6. L'énergie de liaison vaut

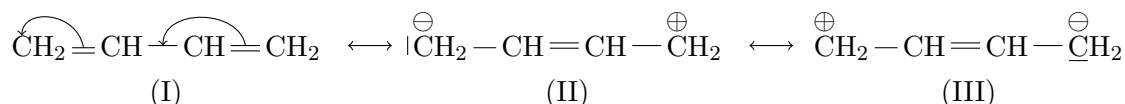
$$2\alpha - 2(\alpha + \beta) = 2\beta$$

6.3.2 Acétylène

1. : Squelette σ $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$. Il y a deux sous-systèmes π indépendants car ils n'ont pas le même type de symétrie \rightarrow on ne peut pas combiner les OA.
2. On retrouve les résultats de l'éthylène pour chaque sous-système

6.3.3 Butadiène

1. Mésonérie :
 - On a affaire un système conjugué :



Le poids statistique de (I) est plus grand que celui de (II) lui même équivalent à celui de (III)

2. Squelette sigma : $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$, 4 électrons π
3. On écrit le déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Ce qui amène à

$$\begin{cases} E_1 = \alpha + 1.618\beta \\ E_2 = \alpha + 0.618\beta \\ E_3 = \alpha - 0.618\beta \\ E_4 = \alpha - 1.618\beta \end{cases}$$

4. Calcul de coefficient : on s'intéresse à $\varphi_1 = c_{1,1}z_1 + c_{1,2}z_2 + c_{1,3}z_3 + c_{1,4}z_4$. Comme Hückel ne distingue pas les s-trans et s-cis, on a un plan de symétrie dans la molécule de butadiène : $1 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ 2 \quad 3 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} 4$ ce qui implique que $c_{1,1} = c_{1,4}$ et $c_{1,2} = c_{1,3}$. En exprimant la normalisation de φ_1 , on trouve $c_{1,1} = 0.372$

OM	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4
Energie	1.618	0.618	-0.618	-1.618
c_1	0.372	0.602	0.602	0.372
c_2	0.602	0.372	-0.372	-0.602
c_3	0.602	-0.372	-0.372	0.602
c_4	0.372	-0.602	0.602	-0.372

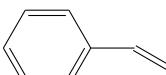
Chapitre 7

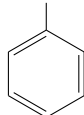
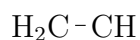
Les matériaux polymères : généralités et synthèse

7.1 Généralités

7.1.1 Structure

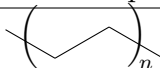
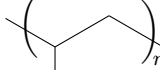
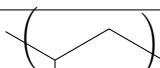
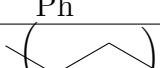
- Macromolécule : Une macromolécule est une molécule de masse molaire élevée (typiquement de l'ordre de 10^3 g.mol^{-1}) issue de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités de répétition appelées unités constitutifs, qui sont différents des monomères

- Exemple Pour le polystyrène, le monomère est le styrène : 



et l'unité de répétition est

- Polymère : Un polymère est une substance composée de macromolécules ne comportant pas toutes le même nombre d'unités de répétition. On distingue les homopolymères qui sont formés à partir d'un unique type de monomère (ou par certaines polymérisation par étape) et les copolymères qui sont formés à partir de différents monomères
- Les polymères à connaître :

Unités de répétition	Désignation courante	Sigle
	Polyéthylène	PE
	Polypropylène	PP
	Polystyrène	PS
	Polychlorure de vinyle	PVC

7.1.2 Caractéristiques moléculaires des polymères linéaires

- Le degré de polymérisation (DP) X est le nombre d'unités monomères constituant la macromolécule. Dans le cas des exemples du paragraphe précédent, pour le polypropylène, $X = n$.
- Le degré moyen de polymérisation $\langle X_n \rangle$ est le nombre moyen de motifs constitutifs que comporte le polymère. Il s'agit du nombre de monomères polymérisés rapporté au nombre de chaînes

$$\langle X_n \rangle = \frac{\text{Nombre d'unités monomères}}{\text{nombre de chaînes}}$$

ou encore

$$\langle X_n \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} X_i \cdot N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \sum_{i=1}^{\infty} x_i \cdot X_i$$

avec N_i le nombre de macromolécules dont le degré de polymérisation est X_i et

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$$

fraction molaire des chaînes contenant X_i unités monomères

- La masse molaire moyenne (pour un homopolymère) :

On note M_i la masse molaire d'une macromolécule constituée par X_i unités de répétition (UR)

$M_i = X_i \cdot M_{UR} + M_{EXT}$ avec M_{UR} la masse molaire d'une UR et M_{EXT} la masse molaire des extrémités. Le plus souvent, ce terme est négligeable. On a donc la masse des macromolécule de masse molaire M_i qui vaut $W_i = N_i \cdot M_i$. La masse molaire moyenne en nombre est donnée par

$$\langle M_n \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \langle X_n \rangle \cdot M_{UR}$$

Cette masse molaire est obtenue par osmométrie, tonométrie... (voir Binaires)

La masse molaire en masse est donnée par

$$\langle M_w \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot M_i}$$

On note w_i la fraction massique des chaînes contenant X_i unités monomères,

$$w_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i}$$

On obtient ainsi le degré de polymérisation moyen en masse,

$$\langle X_w \rangle = \sum_i w_i \cdot X_i$$

D'où

$$\langle M_w \rangle = \langle X_w \rangle \cdot M_{UR}$$

Cette masse molaire est obtenue par diffusion statique de la lumière

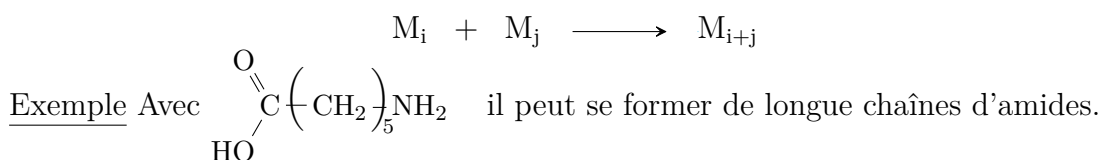
- L'immense majorité des systèmes macromoléculaires est polymoléculaire. Cela signifie qu'ils sont constitués de chaînes ayant des tailles différentes (et donc des masses molaires différentes). La polymolécularité, les propriétés et donc les applications dépendent des masses molaires et de la distribution des masses molaires d'où l'importance de contrôler ces paramètres. L'indice de polymolécularité I est donné par

$$I = \frac{\langle M_w \rangle}{\langle M_n \rangle} \geq 1$$

Plus la dispersion en taille des macromolécules constitutives augmente, plus I augmente. Usuellement, il est compris entre 1,05 et 30.

7.1.3 La chimie macromoléculaire

- Polymérisation par étape : Les monomères sont de réactivité antagonistes et souvent bifonctionnels. La polymérisation opère par couple d'oligocène de plus en plus grands.



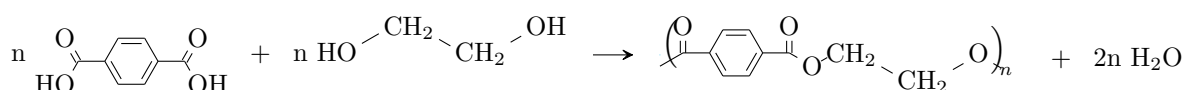
- Polymérisation en chaîne : pour ce type de polymérisation, il y a nécessité de créer un centre actif (radical, ion) par activation d'un monomère. La construction de la chaîne se réalise pas à pas



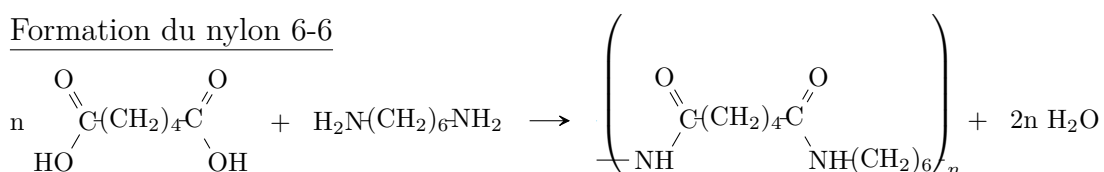
7.2 Polymérisation par étapes

7.2.1 Exemples

Formation du PET



Formation du nylon 6-6



7.2.2 Fonctions réactives et fonctionnalités

- Fonctions réactives Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes. Cette réactivité chimique des monomères résulte de la présence sur ceux-ci de groupes fonctionnels (soit des fonctions réactives) capables de former des liaisons chimiques avec les groupes fonctionnels d'autre molécules de monomères.
- Site réactif Chaque groupe fonctionnel contient un ou plusieurs sites réactifs capable de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère
- Fonctionnalité d'un monomère : il s'agit du nombre de sites réactifs de ce monomère. Si un monomère ou un mélange de monomère possède une fonctionnalité moyenne inférieure à 2, il ne se forme que des composés de faible masse moléculaire ou des oligomères non-utilisables comme matériaux. Si la fonctionnalité est égale à 2, on peut avoir accès à des polymères linéaires. La polymérisation de mélanges de monomères ayant une fonctionnalité moyenne supérieure à 2 entraîne la formation de réseaux tridimensionnels.

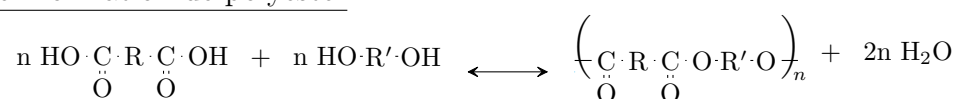
Groupe	Structure	Fonctionnalité
Vinyle	C=C	2
Hydroxyle	C-OH	1
Carbonyle	C=O	2
Oxyrane	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$	2
Amino	-NH ₂	1 (ou 2)

7.2.3 Mécanisme général

Polycondensation

Il s'agit d'une polymérisation par étapes, dans laquelle la croissance des chaînes résulte de réactions de condensation (c'est-à-dire addition suivie d'élimination d'une petite molécule, généralement de l'eau)

Exemple : formation de polyester

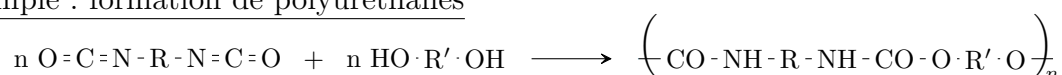


En travaillant avec un excès de diol et en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation, on déplace l'équilibre. Avec un chlorure d'acyle, on travaille en présence de base pour éliminer HCl. On peut de même former des polyamides en utilisant des diamines et de diacides carboxyliques.

Polyaddition

Il s'agit de polymérisation par étapes, dans laquelle la croissance des chaînes résulte de réactions d'addition, sans élimination d'une molécule de faible masse

Exemple : formation de polyuréthanes



7.3 Polymérisation en chaîne

7.3.1 Caractères généraux

Il y a nécessité d'avoir un centre actif (radical, ion, liaison C-métal...). La construction de la molécule se réalise pas à pas, c'est-à-dire que la chaîne croît d'une unité à chaque réaction $M_n^* + \text{monomère} \longrightarrow M_{n+1}^*$ (la \star indique que l'extrémité de la chaîne est activée). Lors d'un mécanisme de type radicalaire, les durées de vies des chaînes sont courtes, d'environ 1s. La durée de la construction d'une macromolécule par voie radicalaire est très faible devant la durée de réaction.

Il s'agit d'une réaction en chaîne qui comprend les étapes habituelles :

- Amorçage (naissance de la chaîne)
- Propagation (croissance de la chaîne)
- Terminaison (fin de la chaîne)

7.3.2 Polymérisation radicalaire homogène

Le milieu réactionnel est en général constitué d'un monomère vinylique ($R-CH=CH_2$) dans lequel il est dissous un marcheur (molécule capable de générer des radicaux libres sous l'action de la chaleur ou de la lumière et d'amorcer une réaction en chaîne). Dans un certain nombre de cas, le milieu de polymérisation contient également un solvant.

Monomère	Formule	Monomère	Formule
<i>éthylène</i>	$CH_2:CH_2$	propylène	$CH_2:CH:CH_3$
<i>styrène</i>	$CH_2:CH:Ph$	chlorure de vinyle	$CH_2:CH:Cl$
isoprène	$CH_2:C(CH_3):CH:CH_2$	<i>butadiène</i>	$CH_2:CH:CH:CH_2$
méthacrylate de méthyle	$CH_2:C(CH_3)(CO_2Me):CH_3$	acrylonitrile	$CH_2:CH:CN$

(les composés en *italique* sont à connaître par coeur)

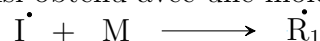
Mécanisme

1. Mécanisme

- **Amorçage** : On se limite ici aux amorçages thermiques. Cette phase comporte généralement, deux réactions successives symbolisées par :

- la décomposition homolytique de l'amorceur : $A \longrightarrow 2I^\bullet$
de constante de vitesse k_d .

- la réaction d'un radical ainsi obtenu avec une molécule de monomère :



de constante de vitesse k_a .

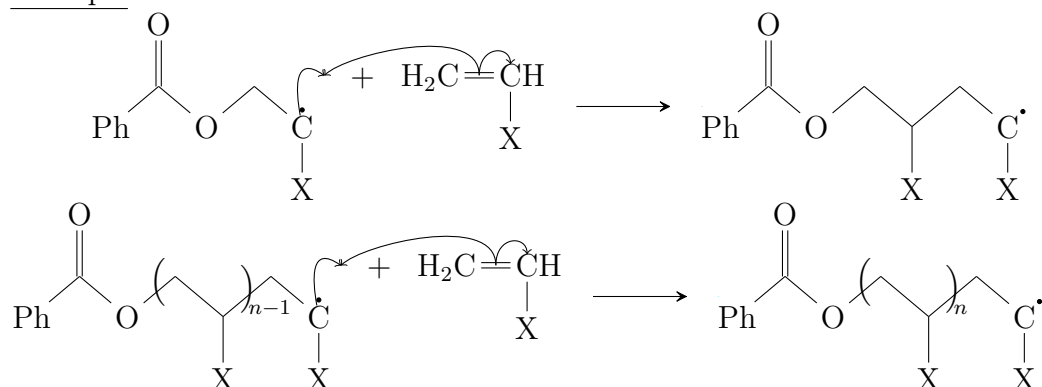
- Cependant, en raison de la proximité des deux radicaux I^\bullet au moment de leur apparition ainsi que de la vitesse relativement élevée d'une possible réaction entre ces deux radicaux, il se produit la réaction $2I^\bullet \longrightarrow I-I$

de constante de vitesse k_c : une fraction non-négligeable des molécules d'amorceur ne participe pas à la formation de chaînes polymères. La proportion d'amorceur réellement actif est appelée facteur d'efficacité ou efficacité de l'amorceur et est notée f (compris entre 0,3 et 0,8).

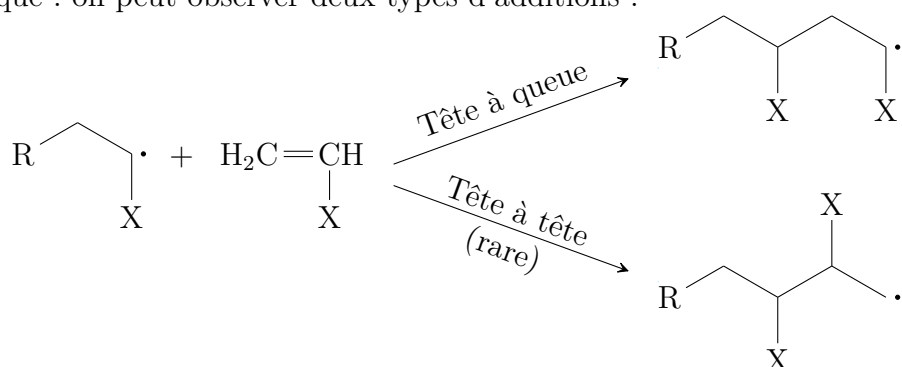
La vitesse globale d'amorçage s'écrit $v_a = 2f.k_d.[A]$ (on applique l'AEQS à I^\bullet et on écrit que $v_d - v_c = f.v_d$)

- **Propagation** : étape principale, elle est 10^3 à 10^4 fois plus fréquente que l'amorçage ou la terminaison.

Exemple

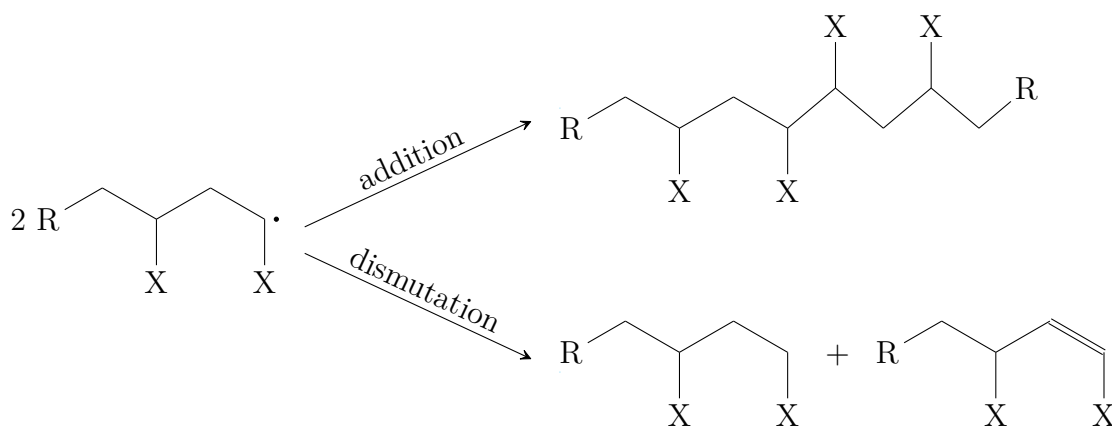


Remarque : on peut observer deux types d'additions :



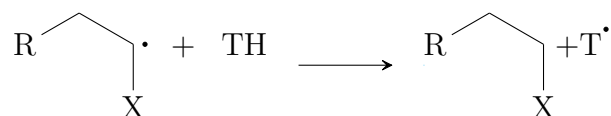
L'addition tête à queue est généralement favorisée (stabilisation par résonance et effets stériques), dans le cas du styrène, on a 100% d'addition tête à queue.

- **Terminaison** : La polymérisation radicalaire se termine par rencontre et désactivation 2 à 2 des centres propagateurs.



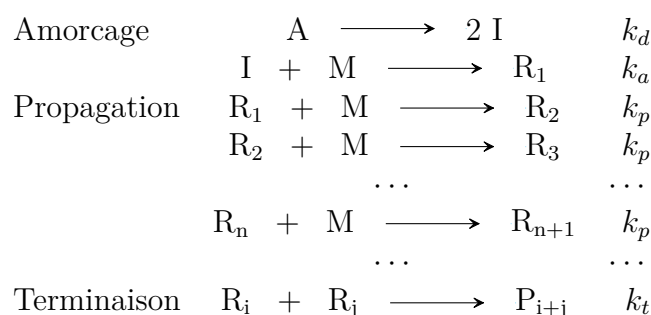
Dans le cas du styrène, l'addition est prédominante (85%)

- **Transfert** : Il s'agit d'actes très fréquents en polymérisation réticulaire et souvent non-désirés



T^\bullet peut amorcer la formation d'une nouvelle chaîne. TH peut être l'amorcer, le monomère, le solvant ou le polymère (dans ce cas les ramifications sont possibles).

2. Cinétique : Le mécanisme de la polymérisation habituellement proposé pour un taux d'avancement faible, est :



La vitesse de polymérisation vaut $v = -\frac{d[M]}{dt}$. La vitesse d'amorçage vaut $v_a = 2f.k_d.[A]$. On note $S = \sum_{j=1}^{\infty} [\dot{\text{R}}_j]$ et on a $v = -\frac{d[M]}{dt} = v_a + k_p.[M].S$. On applique l'AEQS à R_1 :

$$\begin{aligned} v_a &= [\dot{\text{R}}_1].[M].k_p + k_t.[\dot{\text{R}}_1].S = \sum_{j=2}^{\infty} [\dot{\text{R}}_j] + 2.k_t.[\dot{\text{R}}_1]^2 \\ &= [\dot{\text{R}}_1].[M].k_p + k_t.[\dot{\text{R}}_1](S + [\dot{\text{R}}_1]) \\ \text{AEQS à } \dot{\text{R}}_1 & \quad v_a \simeq [\dot{\text{R}}_1].[M].k_p + k_t.[\dot{\text{R}}_1].S \\ \text{AEQS à } \dot{\text{R}}_2 & \quad k_p.[\dot{\text{R}}_1].[M] \simeq k_p[\dot{\text{R}}_2].[M] + k_t.[\dot{\text{R}}_2].S \\ \text{AEQS à } \dot{\text{R}}_3 & \quad k_p.[\dot{\text{R}}_2].[M] \simeq k_p[\dot{\text{R}}_3].[M] + k_t.[\dot{\text{R}}_3].S \\ & \quad \vdots \\ \text{AEQS à } \dot{\text{R}}_j & \quad k_p.[\dot{\text{R}}_j].[M] \simeq k_p[\dot{\text{R}}_{j+1}].[M] + k_t.[\dot{\text{R}}_{j+1}].S \\ & \quad \vdots \\ & \quad \frac{v_a \simeq k_t[\dot{\text{R}}_n].[M] + k_t.S^2}{v_a \simeq k_t[\dot{\text{R}}_n].[M] + k_t.S^2} \end{aligned}$$

On suppose que $[\dot{\text{R}}_n] \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$ d'où

$$\begin{aligned} v_a &\simeq k_t.S^2 = 2.f.k_d.[A] \\ \Rightarrow S &= \sqrt{\frac{2.f.k_d.[A]}{k_t}} \end{aligned}$$

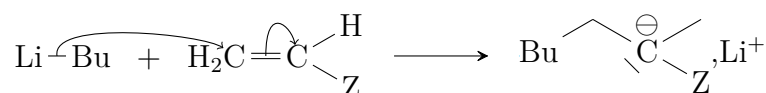
Et enfin, avec l'hypothèse des chaînes longues, qui consiste à négliger la vitesse d'amorçage dans v ,

$$v \simeq k_p \sqrt{\frac{2.f.k_d}{k_t}} [M][A]^{1/2}$$

La loi trouvée est valable pour de faibles taux de conversion (au début de la réaction).

7.3.3 Polymérisation anionique

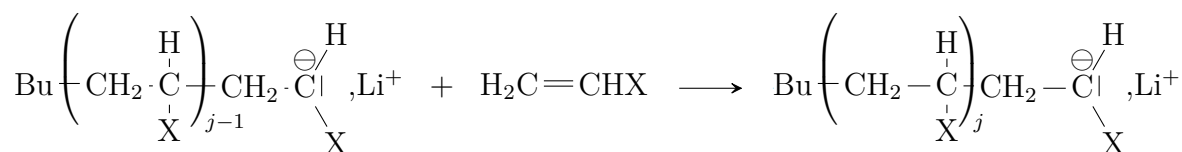
1. – La polymérisation en chaîne par voie radicalaire ne permettant pas un trôle de la linéarité des chaînes, on s'est tourné vers la polymérisation ionique dès 1950.
 - Dans le cas de la polymérisation anionique, les intermédiaires réactionnels sont des carbanions.
 - Les espèces ioniques actives ne réagissant pas entre elles, les réactions de terminaisons (en l'absence d'échange avec le solvant) sont très lentes ou inexistantes en polymérisation anionique.
 - Les monomères favorables à une polymérisation ionique sont ceux portant des groupements permettant de stabiliser le carbanion formé, c'est-à-dire exerçant un effet électroattracteur.
2. Mécanisme
 - Amorçage : il faut créer des anions, on utilise donc une base forte ou un métal alcalin. La méthode la plus usuelle emploie le butyllithium :



On peut également créer un radical anion à partir du naphthalène.

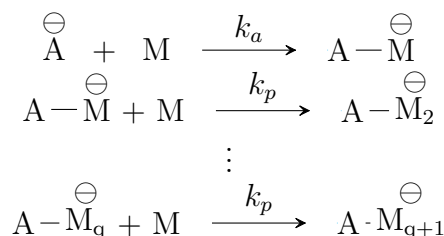
- Propagation :

Exemple :



Dans le cas du styrène, on obtient une polymérisation linéaire et une régiosélectivité tête-à-queue.

- Polymère vivant : Dans un solvant aprotique (par exemple le THF), il ne peut pas y avoir d'étape de terminaison par capture de protons. Lorsque tout le monomère est consommé, on obtient un macrocarbanion qui est usuellement nommé "polymère vivant" car il peut croître à nouveau si on ajoute du monomère. Dans un solvant protique, il peut y avoir terminaison, ce qui provoque l'arrêt de la croissance du polymère.
3. Cinétique de la polymérisation anionique :



On a :

$$v = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_a[\text{A}] + k_p \sum_{j=1}^{\infty} [\text{AM}_j^{\ominus}] \cdot [\text{M}] \simeq k_p \cdot [\text{M}] \sum_{j=1}^{\infty} [\text{AM}_j^{\ominus}] = k_p [\text{M}] C$$

7.3.4 Comparaison des polymérisation anionique et radicalaire

	Radicalaire	Anionique
Intermédiaire réactionnels	Radicaux libres	Anions
Transferts	Nombreux	Très rares
Terminaison	En permanence	Inexistante en l'absence de solvant protique
Concentration en CA	10^{-9} à 10^{-7} mol.L ⁻¹	10^{-4} à 10^{-2} mol.L ⁻¹
Vitesse de polymérisation	$v = k \cdot \sqrt{[A]} \cdot [M]$	$v = k_p \cdot [C] \cdot [M]$
Polymolécularité	Large ($I \geq 2$)	Étroite ($I \leq 1.5$)
Monomères utilisé	Presque tous les monomères vinyliques	Peu de monomères vinyliques utilisables
Polymère	Chaînes ramifiées, polymères thermoplastiques	Chaînes très linéaires, polymères thermoplastiques

Chapitre 8

Les matériaux polymères : architecture et propriétés physico-chimiques

8.1 Architecture des polymères

8.1.1 Enchaînement des unités monomères

Homopolymère

Il s'agit de polymères issus d'un seul monomère, voir chapitre précédent.

Copolymère

– Définition Il s'agit de polymère issu de plusieurs monomères (2 en général) : poly(A-co-B). Ils sont nommés bipolymères, terpolymères...

– Exemples

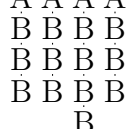
– Copolymère à arrangement statistique : $\sim A \cdot A \cdot B \cdot A \cdot B \cdot B \cdot B \cdot A \cdot A \cdot B -$ poly(A-stat-B), fréquent en polymérisation radicalaire

– Copolymère alterné : $\sim A \cdot B \cdot A \cdot B \cdot A \cdot B \cdot A \cdot B -$

On voit qu'il y a une unité de répétition : $(A \cdot B)_n$ poly (A-alt-B)

– Copolymère séquencé (ou à bloc) $\sim A \cdot A \cdot A \cdot A \cdot A \cdot B \cdot B \cdot B \cdot B \cdot A \cdot A \cdot A \sim$ poly(A-bloc-B) (fréquent en polymérisation anionique)

– Copolymère greffé : $-A \cdot A \cdot A \cdot A \sim$ poly(A-greffé-B). Lorsque que les greffons sont



très rapprochés et sensiblement de même longueur, ces copolymères sont dits en peigne

– Propriétés : les copolymères ne sont pas des alliages de polymères. Ainsi, les propriétés d'un bipolymère sont différentes de celles d'un mélange de deux homopolymères. De plus, sauf cas particuliers, des polymères de natures différentes ne sont pas miscibles.

L'architecture du polymère conditionne les propriétés physico-chimique du matériau, les copolymères statistiques présentent des propriétés intermédiaires entre celles des homopolymères correspondants et que n'ont pas les mélanges des deux polymères.

La copolymérisation est une opération très importante de la synthèse macromoléculaire car c'est par copolymérisation que l'on adapte, de manière extrêmement fine, les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des matériaux polymères à une utilisation industrielle précise.

Les progrès les plus marquants ont été réalisés en combinant par copolymérisation trois monomères de base : le styrène, l'acrylonitrile et le butadiène. Nous limiterons cet exemple à la description des propriétés barrières des copolymères statistiques de styrène et d'acrylonitrile.

Le polystyrène est un polymère amorphe thermoplastique qui possède une perméabilité aux gaz (CO_2 , O_2) élevée ainsi qu'une très faible résistance aux solvants, ce qui limite fortement son usage.

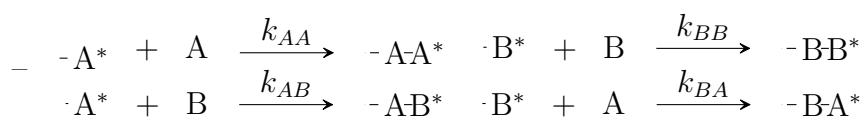
Le polyacrylonitrile est un polymère insoluble dans presque tous les solvants organiques et extrêmement imperméable aux gaz. Malgré une structure linéaire, le polyacrylonitrile ne peut véritablement être considéré comme un matériau thermoplastique en raison de sa viscosité élevée et de son instabilité à l'état fondu. Il n'est donc pas possible de le mettre en forme en utilisant les techniques classiques de mise en oeuvre des polymères.

On peut obtenir par copolymérisation statistique du styrène et de l'acrylonitrile des matériaux thermoplastiques ayant une résistance élevée aux solvants et une grande imperméabilité aux gaz. La perméabilité au dioxygène et au CO_2 varie de plus de trois ordres de grandeur dans le domaine de concentration en acrylonitrile où la copolymérisation est techniquement possible.

Il est techniquement aisé de synthétiser des copolymères contenant de 18 à 54% molaire (10 à 37% en masse) d'acrylonitrile. On obtient ainsi des matériaux thermoplastiques dont la perméabilité à l'oxygène et au CO_2 est d'environ 10 fois plus faible que celle du polystyrène. Ces copolymères résistent aux huiles, aux graisses et aux hydrocarbures ; ils sont beaucoup moins sujets à la fissuration sous contrainte que le polystyrène. Cet ensemble de copolymères statistiques est connu sous le nom de SAN.

Les propriétés barrières des SAN sont insuffisantes pour certaines applications importantes dans le domaine des emballages alimentaires notamment pour le conditionnement des boissons carbonatées (bières, limonades, etc.). Pour obtenir les propriétés barrières exigées pour ces applications, il est nécessaire de synthétiser des copolymères (ANS) ayant un taux d'acrylonitrile supérieur à 80% molaire ($\simeq 70\%$ en masse). Dans ces conditions, on diminue la perméabilité du matériau de plus de deux ordres de grandeur par rapport au SAN.

- Influence des rapports de réactivité : On se place dans l'hypothèse du modèle terminal :
 - La réactivité d'un centre actif ne dépend que du monomère terminal $\sim\text{A}^*$ ou $\sim\text{B}^*$
 - Les chaînes ont une masse molaire relativement élevée.



Pour $\cdot A^*$, on définit le rapport de réactivité $r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}}$

Pour $\cdot B^*$, on définit le rapport de réactivité $r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$

- Si $r_A = r_B = 1$, copolymérisation totalement aléatoire (purement statistique). Ce cas est rare.

exemple : copolymérisation éthylène / acétate de vinyle $r_A = 0.97$ et $r_B = 1.02$

- si $r_A < 1$ et $r_B < 1$ ($k_{AA} < k_{AB}$ et $k_{BB} < k_{BA}$) : copolymérisation alternée favorisée. Ce cas est plus fréquent

exemple copolymérisation styrène / méthacrylate de méthyle par voie radicalaire, $r_A = 0.52$ et $r_B = 0.46$

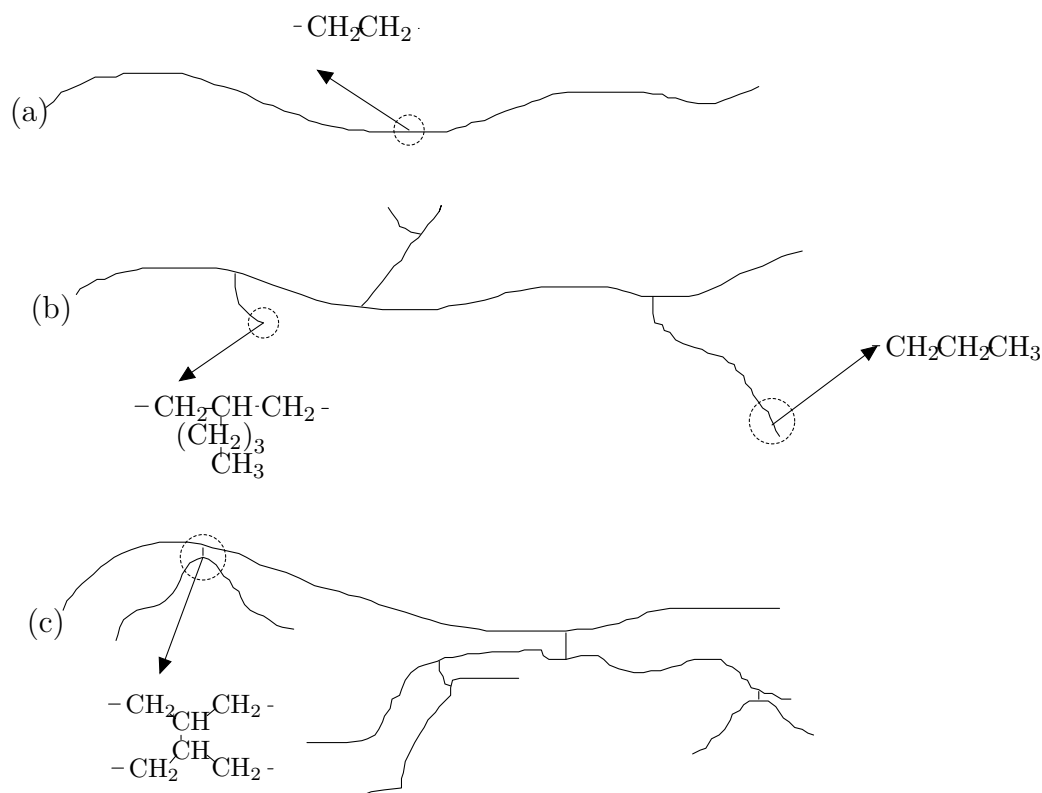
- si $r_A > 1$ et $r_B > 1$ copolymérisation par blocs favorisée. Ce cas est fréquent en polymérisation anionique mais n'exige pas en polymérisation radicalaire.

exemple : copolymérisation styrène/butadiène

- si $r_A < 1$ et $r_B > 1$ ou l'inverse, la copolymérisation est très difficile

exemple copolymérisation styrène / acétate de vinyle par voie radicalaire. $r_A = 55$ et $r_B = 0.01$

8.1.2 Structure spatiale des polymères

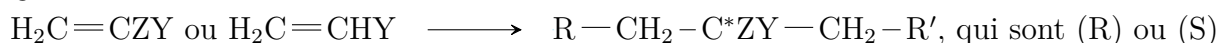


La chaîne (a) est dite linéaire, la chaîne (b) est ramifiée (ou branchée) et la chaîne (c) est réticulée. Les deux premières sont solubles dans les solvants organiques, fusibles, et ont un comportement thermoplastique. Le polyéthylène réticulé (c) est insoluble et infusible.

8.1.3 Structure configurationnelle des polymères

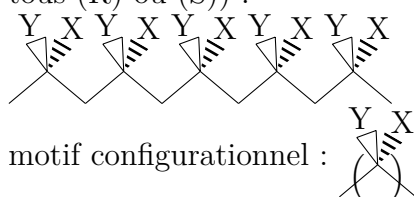
Stérorégularité liée à la présence de C^* dans la chaîne

La polymérisation de monomères vinyliques crée des atomes de carbone asymétrique C^+ :

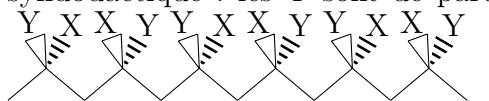


– Polymère stéréorégulier :

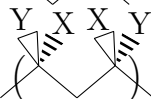
– isotactique : les Y sont du même côté du plan de chaîne en zigzag (différent de tous (R) ou (S)) :



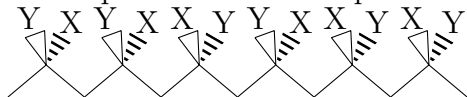
- syndodactique : les Y sont de part et d'autre du plan de la chaîne en zigzag :



motif configurationnel :



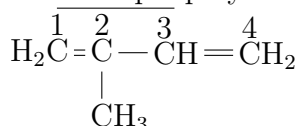
- Atactique : les Y sont disposés de façon aléatoire,



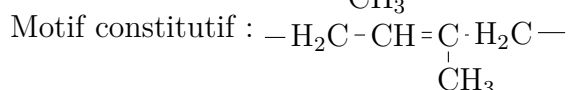
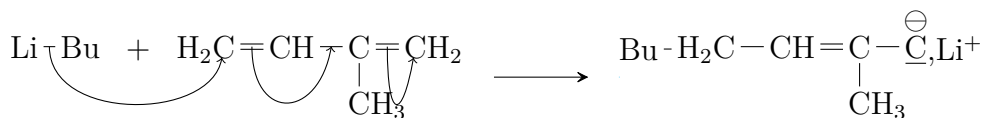
Remarque : La polymérisation radicalaire du styrène à température élevée conduit) des polymères atactiques optiquement inactifs et amorphes. La polymérisation anionique aux basses températures donne des polymères isotactique ou syndiotactique (semi-cristallins)

Stérorégularité liée à la présence de C=C dans la chaîne

Exemple polymérisation de l'isoprène :

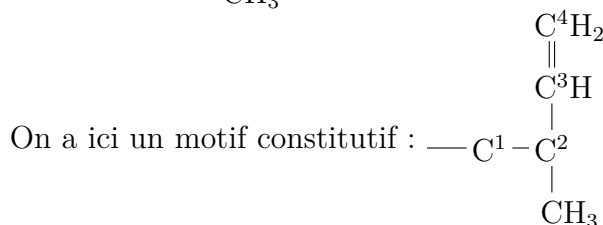
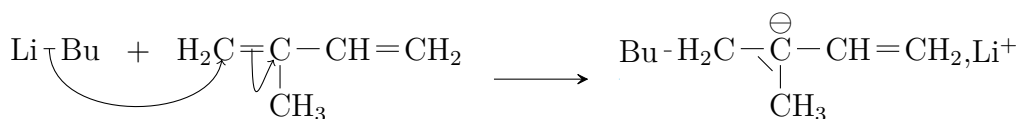


Polymérisation par addition 1,4 :

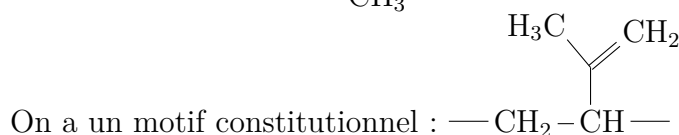
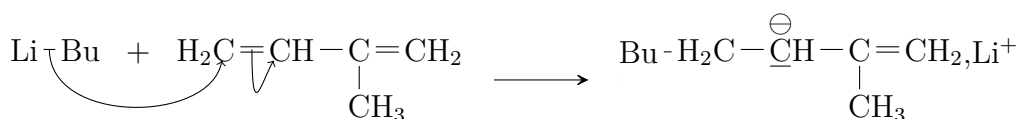


On a deux motifs configurationnels : $-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ et $-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3$
 (cis)-1,4, caoutchouc naturel (trans)-1,4

Polymérisation par addition 1,2 :

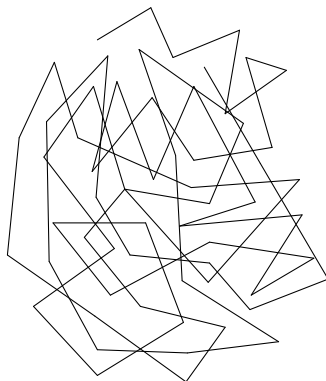


Polymérisation par addition 3,4 :

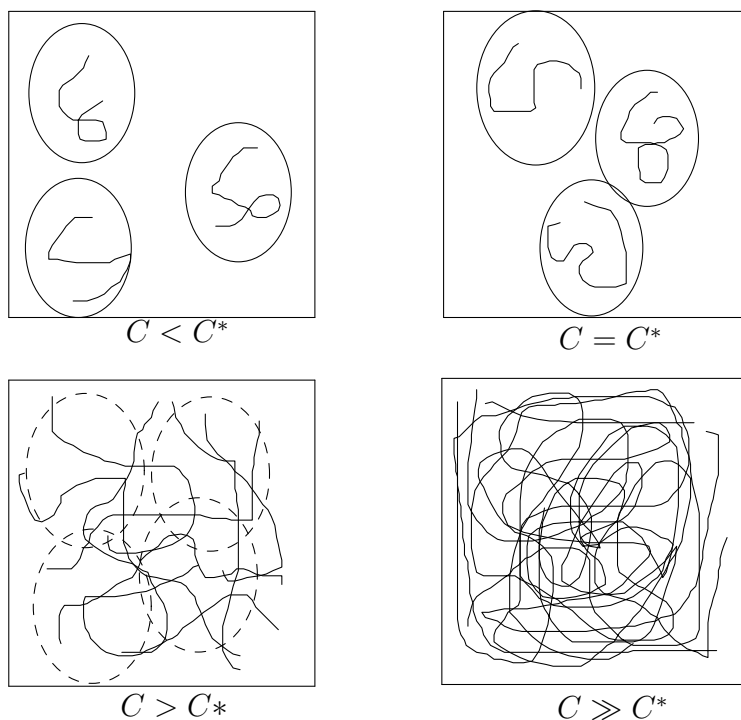


8.1.4 Conformation d'une chaîne flexible

On s'intéresse, ici, à une chaîne flexible isolé dans le vide ou en solution très diluée. Les chaînes se replient naturellement pour prendre une forme désordonnée : "pelote statistique". C'est l'état le plus stable d'une macromolécule, état de désordre maximum (entropie élevée)



Lorsque la concentration augmente, les pelotes commencent à s'interpénétrer, à partir d'une "concentration critique de recouvrement" C^* propre à chaque type de polymère dans un solvant donné.



Pour des solutions diluées ($C < C^*$) les chaînes se comportent comme des sphères osées. Lorsque la concentration augment et atteint la concentration critique de recouvrement, les sphères sont en contact. Pour des concentrations encore supérieures, les chaînes se recouvrent et établissent des interactions.

8.1.5 Interactions entre chaînes

La force et le nombre de liaisons intermoléculaires sont liées au caractère amorphe ou semi-cristallin du polymère.

Interactions de Van der Waals

Ce sont les plus faibles, on distingue :

- Les interactions de Keesom ($8 \text{ à } 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$), c'est l'attraction mutuelle de deux dipôles permanents. C'est le cas pour les polyesters, dans lesquels les groupes $\text{C}=\text{O}$ s'associent
- Les interactions de Debye ($4 \text{ à } 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$), c'est l'attraction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. C'est le cas des polyesters insaturés dans lequel on a interaction entre $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{C}$.
- Les interactions de London ($1 \text{ à } 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$), c'est l'attraction entre deux dipôles instantanés. C'est le cas du polyéthylène, du polybutadiène, des cycles benzéniques du PET.

Liaisons hydrogènes

Leur énergie est de $20 \text{ à } 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Elles induisent des cohésions particulièrement élevées dans les matériaux polymères qui les contiennent (polyamides, cellulose...)

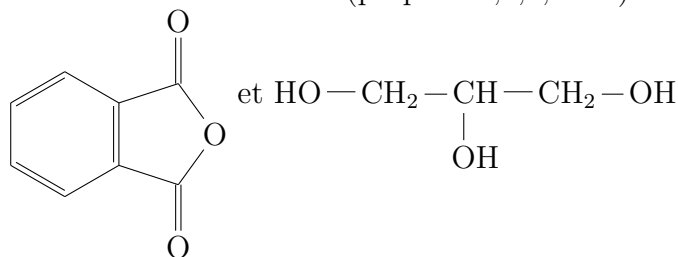


Réticulation

La réticulation consiste à créer des liaisons (pontage) entre chaînes (réticulation physique ou chimique), pour former des polymères tridimensionnels dont les propriétés (mécaniques en particulier) sont totalement modifiées par formation de ces ponts. Les points de jonction entre chaînes sont appelés nœuds de réticulation. Ces nœuds peuvent être de nature

- physique : il s'agit d'enchevêtrement (cf. cheveux mêlés). Ils peuvent disparaître par élévation de température ou contrainte mécanique
- chimique : il y a création de ponts covalents (plus ou moins longs) entre chaînes.

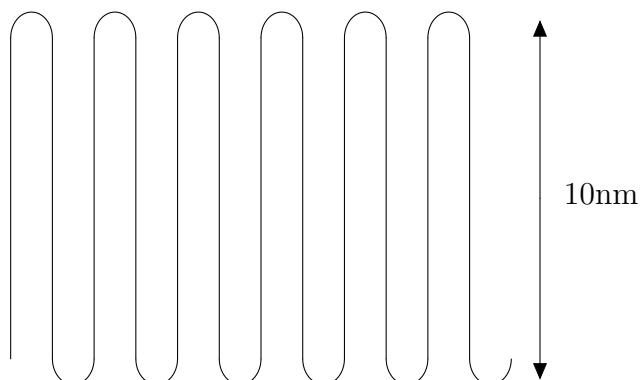
Exemples Polycondensation d'une molécule difonctionnelle (anhydride phtalique) et d'une molécule trifonctionnelle (propane-1,2,3-triol) conduisant aux résines glycérophthaliques :



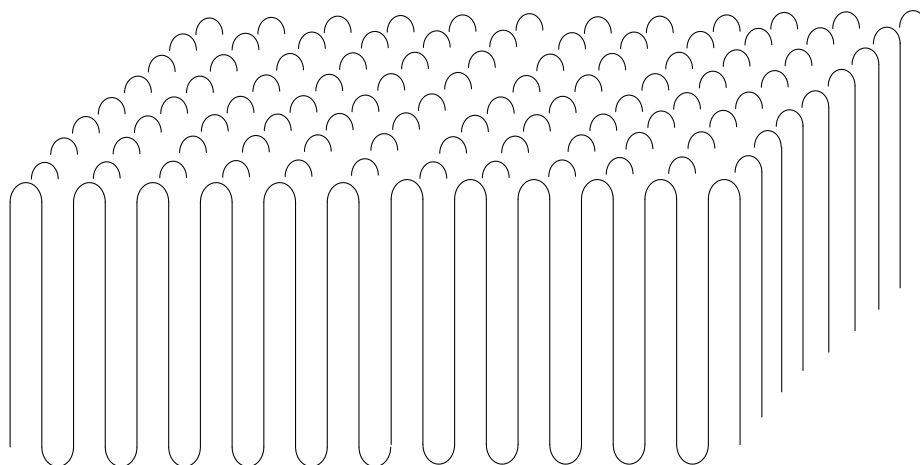
8.1.6 État solide

État semi-cristallin

L'état cristallin est extrêmement rare pour les polymères. La plupart d'entre-eux s'allongent sur une courte distance, puis se replient sur eux-même.



Les microdomaines où les chaînes sont harmonieusement rangées s'appellent des cristallites. À leurs voisinages se trouvent des zones amorphes (où le polymère est sous forme de pelote statistique). Les polymères forment des piles de ces chaînes repliées, des lamelles :



Lors d'une élévation de température, les phases cristallines "fondent" dans une plage de température. La valeur moyenne de ce domaine s'appelle température de fusion, elle est notée T_f .

Exemples : Seuls les polymères isotactiques ou syndiotactiques peuvent cristalliser, ils adoptent alors une configuration en zigzag régulier. La stéréorégularité augmente le caractère cristallin.

Le taux de cristallinité X_c peut être défini comme le rapport de la masse des phases cristallines m_c à la masse totale m du polymère :

$$X_c = \frac{m_c}{m}$$

Le taux de cristallinité peut être déterminé par analyse du signal reçu par irradiation de l'échantillon par des rayons X. Les parties cristallines diffractent le rayonnement, les parties amorphes le diffusent. Les parties cristallines diffractent le rayonnement, les parties amorphes le diffusent.

- Polymères très cristallins :
 - Le polystyrène syndiotactique dont la structure est très régulière ($T_f = 270^\circ\text{C}$)
 - Le polytétrafluoroéthylène ($X_c < 85\%$)
 - Le nylon 6,6 ($X_c < 70\%$)
 - Le polyéthylène linéaire ($X_c < 80\%$)
- Polymères amorphes :
 - Le polystyrène atactique
 - Le polybutadiène
 - Le polychlorure de vinyle atactique ($X_c < 5\%$)
 - Le polyéthylène branché
 - Le polyisoprène

État amorphe (ou état vitreux)

À l'état solide, un polymère peut garder un état appelé vitreux proche de l'état liquide, désordonné. Il y a enchevêtrement des chaînes. Il est rigide, mais, selon sa nature, peut être cassant ou non.

Exemples PE, PVC, PS, PMMA atactiques.

Cet état cesse au-delà d'une température nommée température de transition vitreuse, notée T_v ou T_g . Cette température dépend :

- De la nature du polymère, de son unité de répétition, de $\langle X_n \rangle$, si le polymère est un homopolymère ou un copolymère. Dans ce dernier cas, la relation suivante est souvent vérifiée : $\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}}$ où w_A et w_B sont les fractions massiques des monomères A et B
- De la nature du polymère : volume molaire, capacité thermique...
- de la vitesse de variation de température : $\frac{dT}{dt}$ peut varier de 10^{-3} à 10^8 K.s $^{-1}$

Pour un polymère cristallin, il n'y a pas de point de fusion et $T_f > T_g$

Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères, selon leur diffusion industrielle, leur usage, leurs propriétés d'utilisation ou leur ordre moléculaire. Dans ce paragraphe, on se base sur leur emploi. Il existe alors quatre grandes familles usuelles de polymères :

- Polymères naturels
- Polymère thermoplastiques : groupe le plus important des polymères de synthèse. Ils sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées. Ils peuvent être semi-cristallins. Ils se ramollissent à une température supérieure à T_g . Ce processus est renversante et peut être répété plusieurs fois sans trop d'altération des propriétés du matériau. Ils sont ainsi facile à mettre en forme et leur recyclage pose peu de problème. Comme tous les polymères, ils se dégradent par une élévation trop grande de température, $T > T_d$ température de décomposition plastique
- Élastomères : matériaux amorphes constitués de macromolécules linéaires (ou peu ramifiées) avec quelques pontages entre les chaînes. Cette opération confère au polymère une structure tridimensionnelle très souple et très deformable car le taux de réticulation est faible. Utilisés au-delà de T_g , ils ont un comportement caoutchoutique, c'est-à-dire une grande capacité de déformation réversible. Ils se décomposent

- pour $T > T_d$ et deviennent dur et souvent cassant pour $T < T_g$
- Polymères thermodurcissables : matériaux amorphes formés par un réseau tridimensionnels de macromolécules. Leur taux de réticulation est 10 à 100 fois plus élevé que celui des élastomères. Ils sont rigides. Lorsqu'on élève leur température, ils quittent leur état vitreux pour $T > T_g$ et acquièrent une modeste souplesse jusqu'à T_d . Ils sont infusibles. A la différence des thermoplastiques, ils ne peuvent pas être mis en forme par chauffage.

A propos de l'élasticité Soit un système de longueur l soumis à une force de norme f (traction uniaxiale). Soit dl l'augmentation de longueur de ce système sous l'action de f . La transformation est supposée réversible, isobare et isotherme.

$$\begin{aligned}\delta W &= f \cdot dl - P_e dV \\ dU &= \delta Q + \delta W = T dS + f \cdot dl - P_e dV \\ dH &= f \cdot dl + T \cdot dS \\ f &= \left(\frac{\partial H}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T\end{aligned}$$

Le premier terme est qualifié d'enthalpique, le second d'entropique. Dans les cas des métaux, des céramiques, des verres minéraux et des polymères à l'état vitreux, on observe expérimentalement que la force f nécessaire pour obtenir une déformation élastique donnée ne varie pratiquement pas avec la température. Cela implique que le terme entropique est nul. On parle alors d'élasticité enthalpique. Les atomes sont faiblement déplacés de leurs positions d'équilibres. La constance de l'entropie indique que, pour un polymère, la conformation de la chaîne est conservée, ce qui est logique car à l'état vitreux, les mouvements moléculaires sont difficiles.

Dans le cas des élastomères, au dessus de T_g , on observe expérimentalement que la force f croît proportionnellement avec la température. Cela implique que le terme enthalpique est négligeable. On parle alors d'élasticité entropique. L'énergie mécanique apportée au matériaux par la déformation est dissipée dans l'environnement sous forme de chaleur

État caoutchoutique

Il est du à la phase amorphe. Il existe pratiquement dans tous les polymères pour $T_g < T < T_f$ (ou T_d). Dans cet état, la phase cristalline, lorsqu'elle existe, n'évolue pas avec la température. Par contre, la phase amorphe voit constamment son organisation moléculaire changer par un déplacement des molécules du à une activation thermique ou à une sollicitation extérieure. Ce changement d'état par rapport à l'état vitreux est accompagné d'une rupture d'une partie des liaisons faibles intermoléculaires. Il en résulte une plus grande facilité des mouvements des molécules.

Cet état est du à un déploiement des chaînes dans le sens de la contrainte appliquée entraînant une déformation entropique. Lorsque la contrainte est supprimée, les chaînes qui constituent ces matériaux retournent à leur forme désordonnée en pelote. L'élasticité caoutchoutique est un effet purement entropique. L'allongement du matériau est d'autant plus élevé que le taux de réticulation est faible : la longueur de la chaîne entre deux nœuds de réticulation est grande. Si les nœuds de réticulation sont supprimés la "mémoire" de l'état initial disparaît et la réversibilité de la déformation aussi.

Les propriétés qui distinguent les élastomères des autres matériaux sont surtout leur énorme capacité de déformation réversible (jusqu'à des centaines de %) et le fait que leur température augmente lors d'une déformation adiabatique.

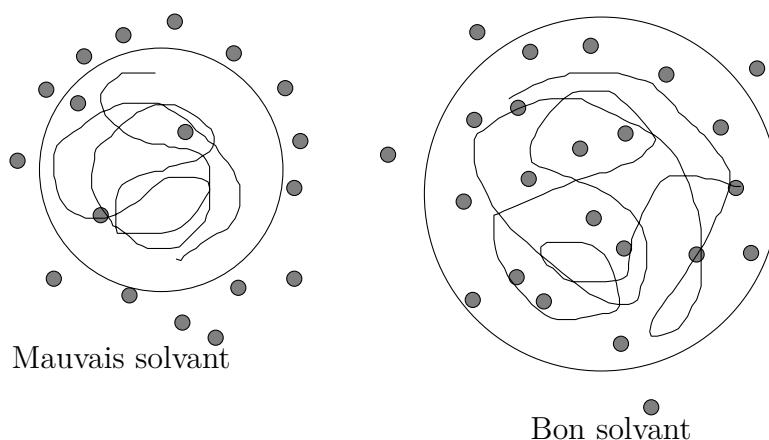
L'état caoutchoutique est un état pseudo-liquide dans le sens d'un système désordonné fluctuant dans l'espace et dans le temps. Il diffère d'un état liquide vrai constitué de petites molécules, essentiellement par la restriction des mouvements de translation qui sont inhibés par la taille des macromolécules et leur enchevêtrement. Cette mobilité moléculaire accrue par rapport à l'état vitreux confère :

- aux élastomères, leurs propriétés élastiques remarquables (déformation élastique de plusieurs centaines de %). Cette grande capacité de déformation réversible est due à la souplesse des chaînes et à la grande longueur des chaînes entre deux nœuds de réticulation. L'élastomère est dans son *état* caoutchoutique et possède un *comportement* caoutchoutique
- aux polymères thermodurcissables une souplesse et un allongement élastique réduit par rapport aux élastomères. Bien que dans un *état* caoutchoutique (élasticité entropique), les thermodurcissables n'ont pas un *comportement* caoutchoutique (pas la grande élasticité des élastomères)
- aux polymères thermoplastiques amorphes un *état* et un *comportement* caoutchoutique temporaires dus à des nœuds de réticulation physiques. Cet état est temporaire car les nœuds physiques disparaissent au cours du temps lorsque les molécules se désenchevêtrent par reptation et glissent les unes sur les autres. L'état caoutchoutique disparaît pour donner un état fluide (possibilité d'étirage mis en oeuvre lors de la fabrication de fibres artificielles)
- aux polymères thermoplastiques semi-cristallins une certaine élasticité à faible contrainte. Les zones cristallines jouent le rôle de nœuds de réticulation

8.2 Interactions solvant-polymère

8.2.1 Conditions de solubilité : gonflement

Un polymère est insoluble dans un solvant si les molécules de ce solvant peuvent s'insérer entre les chaînes et remplacer les interactions entre chaînes par des interactions solvant/polymère. Cette interaction se traduit par un gonflement de la pelote statistique. Une macromolécule a une très faible diffusivité et tout effet de solvant commence d'abord par la sortions (c'est-à-dire la dissolution) du liquide dans ce polymère avant de se terminer éventuellement par la dispersion des macromolécules dans le solvant. Le gonflement du matériau est donc le phénomène général et sa solubilisation la conséquence ultime éventuelle.



La mesure du gonflement d'une masse fixée de polymère par ajout de solvant permet d'estimer la compatibilité solvant-polymère. Les polymères fortement réticulés (= thermodurcissables) ont une solubilité quasi-nulle dans tous les solvants.

Les polymères linéaires ou branchés (=thermoplastiques) sont solubles dans un certain nombre de solvants. La solubilité diminue avec $\langle X_n \rangle$, M et le taux de cristallinité.

Dans un milieu dilué idéal, on peut considérer que les chaînes sont isolées et qu'elles ne sont en contact qu'avec des molécules de solvant. En d'autres termes, ces chaînes compactes s'excluent mutuellement du volume qu'elles occupent et ce rejet de tout autre chaîne d'un certain volume dit "exclu" a pour origine des interactions à longues distances d'ordre stérique.

L'introduction d'un bon solvant engendre des interactions à longue distance qui vont concerner des unités d'une même chaîne, non immédiatement voisines. Ces interactions proviennent du fait que chacune de ces unités tend à maximaliser sa solvation, dont rend compte d'ailleurs la notion de volume exclu. Cela a pour conséquence de "gonfler" la chaîne.

Les solutions de polymères font l'objet de nombreuses applications (peintures, vernis, huiles de lubrification de moteurs...) dans lesquelles leurs propriétés particulières (en particulier la viscosité élevée) sont mises à profit

8.2.2 Conséquences, applications

- Les valeurs de masses molaires : elles peuvent être déterminées à partir de la mesure de la pression osmotique d'une solution de polymère, ou à partir des mesures de viscosité.
- Les hydrogels : lors de la polymérisation (radicalaire) d'un monomère donné dans un solvant, les macromolécules forment des pelotes gonflées de solvant isolées les unes des autres. À partir d'un certain taux de conversion, les pelotes s'interpénètrent et forment une structure caoutchoutique, dite gel.
- Les superabsorbants (SAP) : à base de polymère hydrophile partiellement réticulés (ex : poly(acide acrylique) ionisé). Ils peuvent absorber jusqu'à 500 fois leurs masses en eau distillée et 60 fois leurs masses en eau salée.
- les lentilles de contact souples, composée jusqu'à 80% d'eau

8.3 Propriétés thermomécaniques

Deuxième partie

Chimie Générale

Chapitre 9

Définition des fonctions d'état F et G

Dans tout ce qui suit, le système est supposé contenir m constituants, dont n réactifs et p produits.

1. Fonctions d'état et différentielles :

$$H = U + PV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

$$dU = TdS - PdV + d\tau - T\delta S_{cr}$$

$$dH = TdS + VdP + d\tau - T\delta S_{cr}$$

$$dF = -SdT - PdV + d\tau - T\delta S_{cr}$$

$$dG = -SdT + VdP + d\tau - T\delta S_{cr}$$

2. Grandeur molaire partielle :

$$X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

3. Utilisation du Théorème d'EULER :

$$n_1 \cdot \frac{\partial X}{\partial n_1} + \dots + n_m \cdot \frac{\partial X}{\partial n_m} = X(T, P, n_1, \dots, n_m) = \sum_{i=1}^m n_i \cdot X_i$$

4. Grandeur de réaction :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

Se combine linéairement si le système est siège de plusieurs réactions.

5. Lien entre grandeurs de réaction et grandeurs molaires partielles :

$$\Delta_r X = \sum_{i=1}^{n+p} \nu_i \cdot X_i$$

6. Relation de GIBBS-HELMOLTZ :

$$H = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P,\xi}$$

Chapitre 10

Le Potentiel Chimique

1. Définition :

$$\mu_i = G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

2. Différentielles et fonction d'état :

$$-T \cdot \delta S_{cr} = \sum_{i=1}^{n+p} \nu_i \cdot \mu_i d\xi$$

de là , il vient

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V}$$

3. Expression de G :

$$G = \sum_{i=1}^m n_i \cdot \mu_i$$

4. Relation de Gibbs-Duhem :

$$\sum_{i=1}^m n_i \cdot d\mu_i = -SdT + VdP$$

En pratique, avec une transformation isotherme et isobare :

$$\sum_{i=1}^m n_i \cdot d\mu_i = 0$$

5. Influence de la pression et conséquences :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_j} = V_i$$

ce qui entraine que pour les phases condensées, on néglige le plus souvent l'influence de la pression sur le potentiel.

6. Influence de la température et conséquences :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -S_i$$

ce qui entraîne qu'on ne peut jamais négliger l'influence de la température sur le potentiel.

7. Gibbs-Helmoltz :

$$H_i = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, \xi}$$

8. Expression du potentiel pour le gaz parfait :

$$\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

9. Mélange idéal de gaz parfait \rightarrow pas d'interactions entre les gaz :

$$\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)$$

10. Gaz réel :

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{f_i}{P^0} \right)$$

avec f_i la fugacité du gaz : $f_i = \gamma_i \cdot P$, γ_i coefficient de fugacité de A_i dans le mélange et

$$\lim_{P \rightarrow 0} \gamma_i = 1$$

11. Corps condensé pur :

$$\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + \int_{P^0}^P V_m^* \cdot dP$$

. Le plus souvent, on néglige l'intégrale et $\mu^*(T, P) = \mu^0(T)$. Sinon, on suppose V_m^* indépendant de P et on obtient

$$\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + V_m^* \cdot (P - P^0)$$

12. Dans le cas d'un équilibre diphasique dans un système à l'équilibre thermodynamique, siège de $A_\ell \leftrightarrow A_g$, on peut écrire qu'à l'équilibre

$$\mu_{A,g} = \mu_{A,\ell}$$

13. Loi de RAOULT : Pour un système fermé, à l'équilibre thermomécanique, composé de m constituants, on a

$$P_i(T) = x_i \cdot P_i^*(T)$$

avec $P_i^*(T)$ la pression de vapeur saturante de l'espèce A_i à la température T . La loi de Raoult est toujours vérifiée quand $x_i \rightarrow 1$.

On appelle mélange idéal un mélange dans lequel chaque constituant suit la loi de Raoult. En partant de l'égalité des potentiels des phases liquides et gazeuses, on obtient :

$$\mu_{i,\ell}(T, P) = \mu_{i,\ell}^0(T) + RT \ln(x_i)$$

14. Mélange réel :

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_{i,R})$$

On définit $a_{i,R}$ comme l'activité de A_i dans le mélange (convention symétrique) et $a_{i,R} = \gamma_{i,R} \cdot x_i$ avec

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_{i,R} = 1$$

15. Loi de HENRY :

$$P_i(T) = k_{i,h} \cdot x_i$$

avec $k_{i,h}$ la constante de Henry, dépend du constituant A_i , de T , de la nature de A_i et de la composition. Pour un constituant vérifiant la loi de Henry,

$$\mu_{i,\ell}(T, P, x_i) = \mu_{i,g}^0(T) + RT \ln(x_i) + RT \ln\left(\frac{k_{h,i}}{P^0}\right)$$

Dans l'échelle des fractions molaires,

$$\mu_{i,\ell}(T, P, x_i) = \mu_i^\infty(T) + RT \ln(a_{i,H})$$

avec $a_{i,H}$ l'activité de A_i dans le mélange en convention asymétrique,

$$a_{i,H} = \gamma_{i,H} \cdot x_i \text{ et } \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_{i,H} = 1$$

16. Solutions aqueuses très diluées :

$$\mu_{i,\ell}(T, P, x_i) = \mu_i^\bullet(T) + RT \ln\left(\frac{[Ai]}{C^0}\right)$$

Chapitre 11

Équilibres Chimiques

1. Définition de l'affinité :

$$\mathcal{A} = -\frac{\partial G}{\partial \xi} = -\Delta_r G$$

et également

$$\mathcal{A} = -\sum_{i=1}^{n+p} \nu_i \cdot \mu_i$$

2. Sens d'évolution et critère d'équilibre :

$$\mathcal{A} d\xi = T \delta S_{cr}$$

d'où

$$\mathcal{A} d\xi \geq 0$$

et si $\mathcal{A} = 0 \Rightarrow \delta S_{cr} = 0 \Rightarrow$ équilibre. L'équilibre est stable si

$$\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi} < 0$$

3. Grandeurs standards de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

et

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

4. Variation avec la température :

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0 \cdot dT$$

et

$$\Delta_r S(T_2) = \Delta_r S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^0}{T} \cdot dT$$

5. Relation de GIBBS-HELMOLTZ :

$$\Delta_r H^0 = -T^2 \cdot \frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right)}{\partial T} \Bigg|_{P, \xi}$$

6. Loi de HESS :

$$\Delta_r X^0 = \sum_{i=1}^{n+p} \nu_i \Delta_f X^0$$

avec $\Delta_f X^0$ la grandeur standard de formation.

7. Expression de l'affinité chimique :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G_{(T)}^0 - RT \ln \left(\prod_{i=1}^{n+p} a_i^{\nu_i} \right)$$

8. Définition de la constante d'équilibre thermodynamique :

$$K^0(T) = \exp \left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT} \right)$$

d'où on tire

$$\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{K^0(T)}{Q_r} \right)$$

9. Relation de VAN'T HOFF :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

10. Définitions de la variance :

- La variance v d'un système est son nombre de degré de liberté : paramètres intensifs que l'on peut faire varier de façon indépendante sans modifier la nature du système à l'équilibre
- La variance v d'un système est le nombre minimum de paramètre intensifs qu'il est nécessaire de connaître pour déterminer ou définir l'état du système à l'équilibre
- La variance v d'un système est le nombre minimum de facteur d'équilibre intensif qu'il st nécessaire de connaître pour déterminer l'état d'équilibre du système.
- Avec la règle des phases, cette définition devient

$$v = C + p - \varphi$$

11. Différentielle de l'affinité :

$$d\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H}{T} dT - \Delta_r V.dP$$

12. Loi de LE CHATELIER : Lors d'une augmentation (respectivement diminution) isotherme de pression, le système évolue dans le sens d'une diminution (respectivement augmentation) de volume.
13. Ajout à pression et température constant d'un constituant miscible à d'autre : si le constituant est actif, on compare K^0 et Q_r . Si le constituant est inerte, l'équilibre se déplace dans le sens d'une augmentation de volume car les constituants "voient" une diminution de pression isotherme.

Chapitre 12

Diagrammes d'Ellingham

12.1 Oxydes

12.1.1 Dioxygène

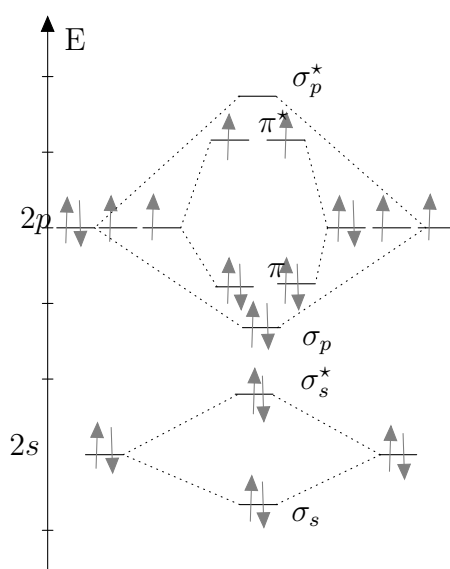


FIG 1 : Diagramme de construction des OM du dioxygène

On note l'existence de deux électrons non-appariés, ce qui explique le fait que le dioxygène est paramagnétique. Son spin total vaut donc 1 et la multiplicité du spin vaut $2s+1$ c'est à dire $3 \Rightarrow$ l'oxygène est dans son état triplet.

12.1.2 Oxydes

Un oxyde est un composé le plus souvent binaire où l'oxygène est à son degré d'oxydation -II. Les oxydes métalliques peuvent être basiques comme Na_2O ou CaO , ils peuvent être amphotère (Al_2O_3) ou acide si le degré d'oxydation du métal est élevé (CrO_3). Il existe des oxydes de non-métaux, comme SO_2 ou CO_2 qui sont acides et légèrement solubles dans l'eau.

12.2 Thermodynamique de l'oxydation du zinc

12.2.1 Equilibres en présence

1. $2 \text{Zn}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ZnO}_{(s)} \quad T < T_{fus}$
2. $2 \text{Zn}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ZnO}_{(s)} \quad T_{fus} < T < T_{eb}$
3. $2 \text{Zn}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ZnO}_{(s)} \quad T_{fus} < T < T'_{fus}(\text{ZnO})$
4. $2 \text{Zn}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ZnO}_{(l)} \quad T > T'_{fus}$

12.2.2 Enthalpie libre standard de réaction

L'approximation d'Ellingham consiste à considérer les enthalpies libres et entropies libres de réactions comme indépendantes de la température (mais elles restent sensibles aux changements d'état). Ainsi, $\Delta_r G^0 = a + bT$ avec $a = \Delta_r H^0 = \text{cste}$ et $b = \Delta_r S^0 = \text{cste}$. A l'exception d' O_2 tous les constituants sont dans leurs états standards.

Considérons l'équilibre $\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(l)}$. On a égalité des potentiels des deux phases soit $\mu_{\text{Zn}(s)}^0 = \mu_{\text{Zn}(l)}^0$ à la température de changement d'état. Ainsi, à $T = T_{fus}$, $\Delta_r G_1^0 = 2\mu_{\text{ZnO}(s)}^0 - \mu_{\text{O}_2(g)}^0 - 2\mu_{\text{Zn}(s)}^0$ est égal à $\Delta_r G_2^0 = 2\mu_{\text{ZnO}(s)}^0 - \mu_{\text{O}_2(g)}^0 - 2\mu_{\text{Zn}(l)}^0$. On a donc une continuité de la courbe, bien que la pente, elle, varie.

12.2.3 Equation des droites

- Zinc solide : $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T \cdot \Delta_r S_1^0$.
Or, $\Delta_r H_1^0 = 2 \cdot \Delta_f H_{\text{ZnO}(s)}^0$ et $\Delta_r S_1^0 = 2S_{\text{ZnO}(s)}^0 - 2S_{\text{Zn}(s)}^0 - S_{\text{O}_2(g)}^0$. On a donc $\Delta_r G_1^0 = -692,2 + 0,2004 \cdot T \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
On voit que pour tout $T < T_{fus}$, $\Delta_r G_1^0 \ll 0 \Rightarrow K^0 \gg 1$

- Zinc gazeux :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_3^0 &= (2\Delta_f H_{\text{ZnO}(s)}^0 - 2\Delta_f H_{\text{Zn}(g)}^0) - T(2S_{\text{ZnO}}^0 - 2S_{\text{Zn}(g)}^0 - S_{\text{O}_2(g)}^0) \\ &= -357,2 + 0,439 \cdot T \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- Zinc liquide : Si les grandeurs standards sont inconnues, on se sert de la continuité de $\Delta_r G^0$ lors des changements d'état et on en déduit :

$$\Delta_r G_2^0 = -725,1 + 0,2422 \cdot T$$

12.2.4 Diagramme d'Ellingham du Zinc

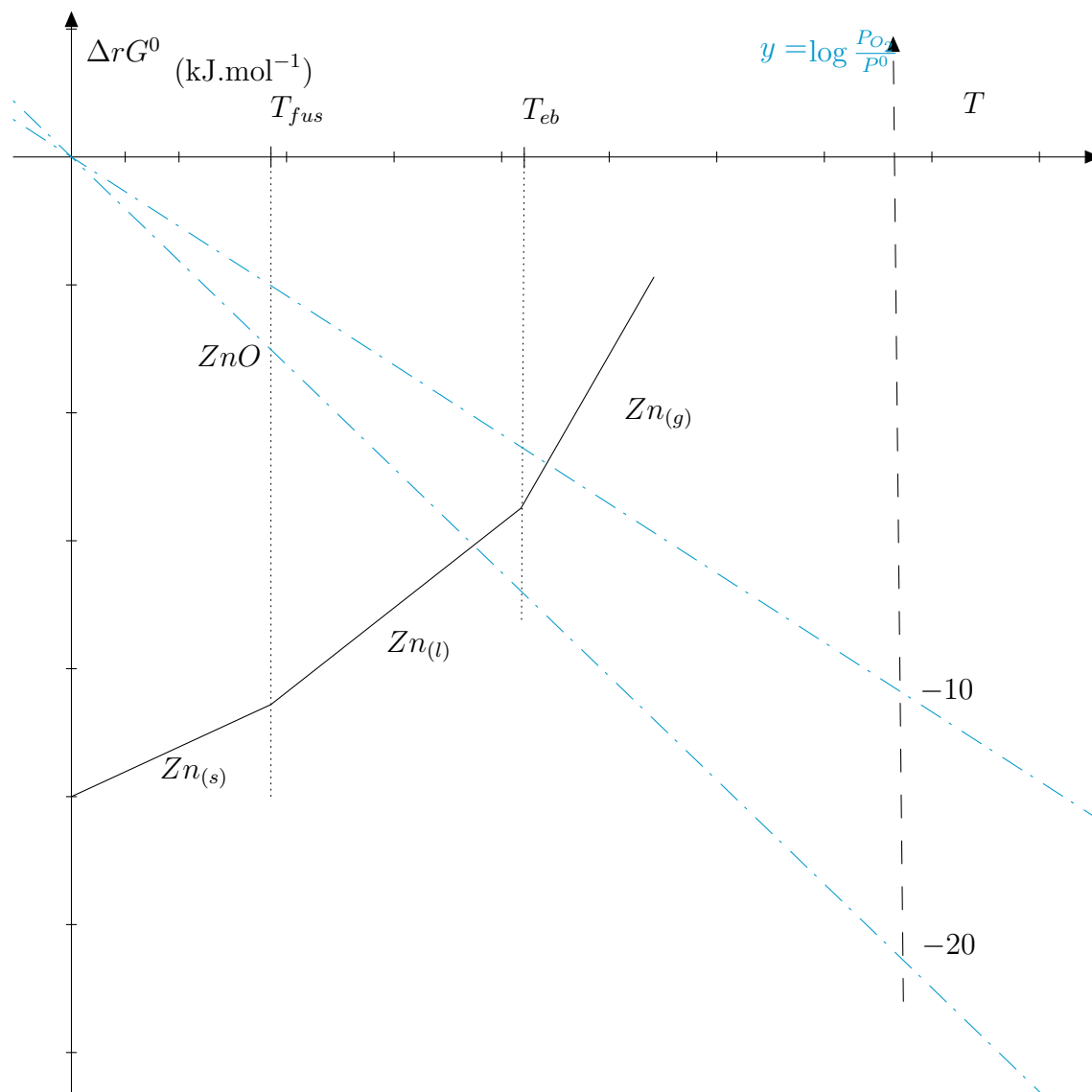


FIG 1 : Diagramme d'Ellingham du Zinc

12.2.5 Détermination graphique de la pression de corrosion

La pression de corrosion est définie comme la pression de dioxygène à l'équilibre. Pour tous les équilibres considérés, $K_i^0 = \frac{P^0}{P_{cor}}$. De plus, tous ces équilibres sont divariants. Comme on impose la pression en zinc (puisqu'il est dans son état standard), le système devient monovariant et le seul facteur d'équilibre est la pression en dioxygène. On trace donc sur le diagramme la courbe $y = \log \frac{P_{O_2}}{P^0}$. A l'intersection entre les deux courbes, on a $P_{O_2} = P_{cor}$.

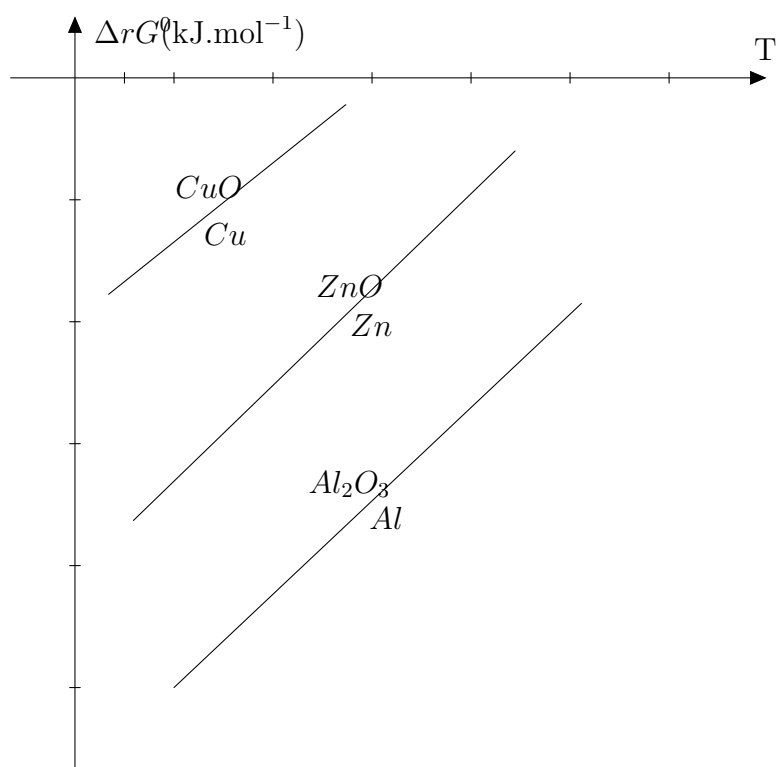
Couple Oxyde/Métal Si on impose T et P_{O_2} , le plus souvent, on est hors équilibre chimique. Dans le graphe (P, y) , on associe un point au couple (T, P_{O_2}) . Si le point est au-dessus du diagramme, $P_{O_2} > P_{cor}$ et $\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P_{cor}} \right) > 0 \Rightarrow$ on est dans le domaine d'existence de ZnO .

12.3 Diagrammes d'Ellingham

12.3.1 Principe de construction

Dans le même système d'axe $(T, \Delta_r G^0)$, on trace $\Delta_r G^0 = f(T)$ pour divers couples (oxydes/métal) et aussi $(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$, (CO/C) et (CO_2/CO) . Toutes les équations doivent être écrites avec le même nombre stoechiométriques pour O_2

Exemple Diagramme d'Ellinghame pour le Cuivre, l'Aluminium et le Zinc



12.3.2 Réduction d'un oxyde

L'aluminium solide peut-il réduire ZnO ? On écrit l'équation-bilan :

$\frac{4}{3} \text{Al} + 2 \text{ZnO} \rightleftharpoons 2 \text{Zn} + \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_3$ L'enthalpie libre de réaction est négative, donc la constante d'équilibre est supérieure à 1 : la réaction se produit dans le sens écrit (on le retrouve en disant que les deux domaines d'existences sont disjoints)

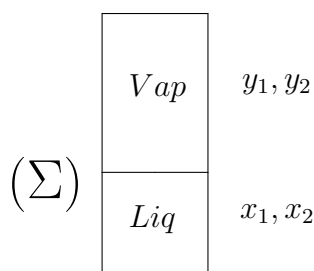
Chapitre 13

Mélanges Binaires - Équilibres de Phase

13.1 Binaires Liquide/Vapeur (Systèmes fermés)

13.1.1 Variance

Phase liquide unique : système **divariant**, on trace donc soit des diagrammes isobares, soit des diagrammes isothermes.



S'il y a miscibilité nulle à l'état liquide, le système est **monovariant** : à P fixée, T et la composition du système (triphasique) sont imposées.

Remarque : Miscibilité partielle $\rightarrow v = 1$.

13.1.2 Solutions liquides idéales

Isothermes : En notant P^* la pression de vapeur saturante, on a :

$$P_{1(T)} = x_1 P_{1(T)}^* \quad P_{2(T)} = x_2 P_{2(T)}^* \quad P = P_1 + P_2$$
$$(1) \quad P(T) = P_{2(T)}^* + x_1 (P_{1(T)}^* - P_{2(T)}^*) \quad P_{(T)}(x_1) : \text{courbe d'ébullition}$$

En général, x_i en abscisse.

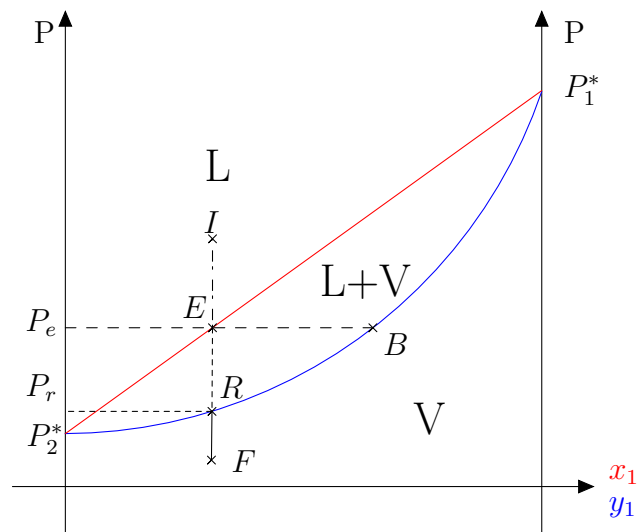
$$x_1 = \frac{P_{(T)} - P_{2(T)}^*}{P_{1(T)}^* - P_{2(T)}^*} = \frac{P_{1(T)}}{P_{1(T)}^*} = \frac{y_1 P_{(T)}}{P_{1(T)}^*}$$

Soit donc :

$$P_{1(T)}^* (P_{(T)} - P_{2(T)}^*) = y_1 P_{(T)} (P_{1(T)}^* - P_{2(T)}^*)$$

$$P_{(T)} = \frac{P_{1(T)}^* P_{2(T)}^*}{P_{1(T)}^* - y_1 (P_{1(T)}^* - P_{2(T)}^*)}$$

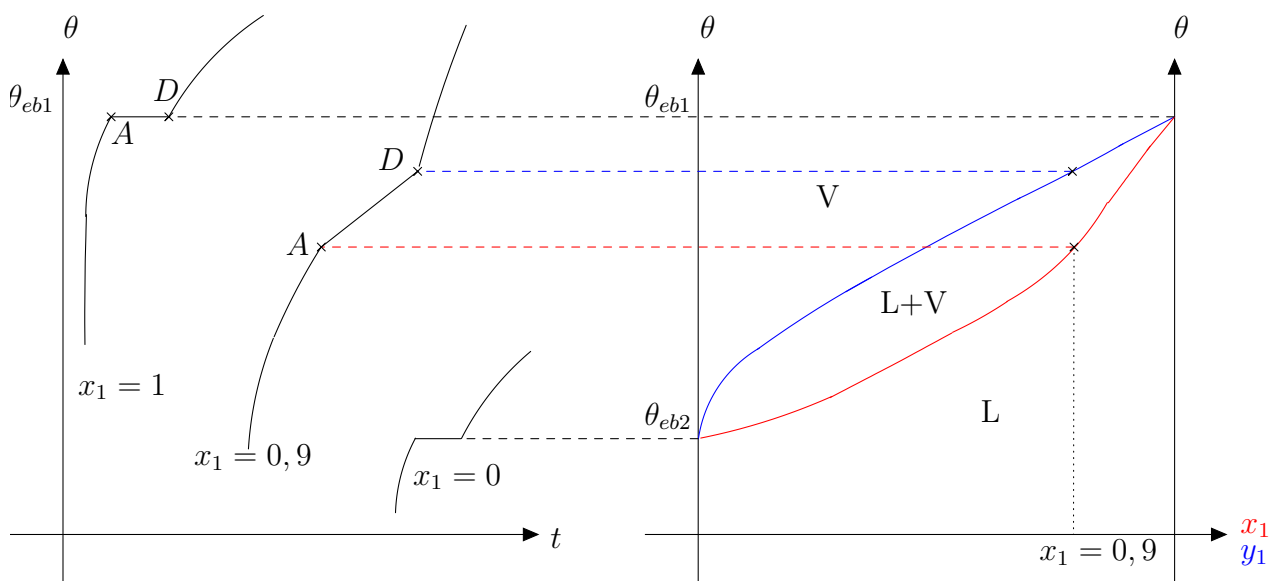
$P(y_1)$ est la courbe de rosée. En général, y_i en abscisse.



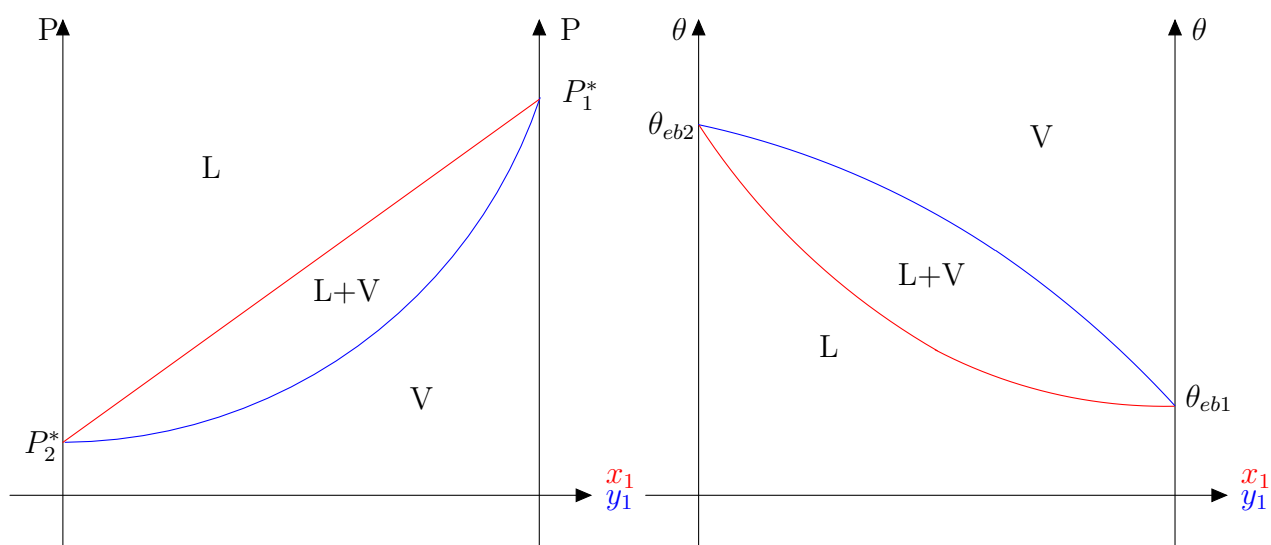
Cas étudié : $P_{1(T)}^* > P_{2(T)}^*$, soit 1 plus volatile que 2. En E apparaît la 1^{ère} bulle de vapeur. Sur la courbe d'ébullition, l'abscisse de B donne la composition de la 1^{ère} bulle.

$$x_1 = \frac{n_{1,l}}{n_{1,l} + n_{2,l}}$$

Isobares : La courbe d'analyse thermique ($\theta = f(t)$) permet de tracer le diagramme isobare. En A , il y a apparition de la 1^{ère} bulle; en D , il y a disparition du liquide. $\theta_{eb1} > \theta_{eb2}$, 2 est plus volatil que 1.



On a donc deux diagrammes, avec ici 1 plus volatil que 2 :



Courbe de **Rosée**. Courbe d'**Ébullition**.

13.1.3 Solutions Réelles

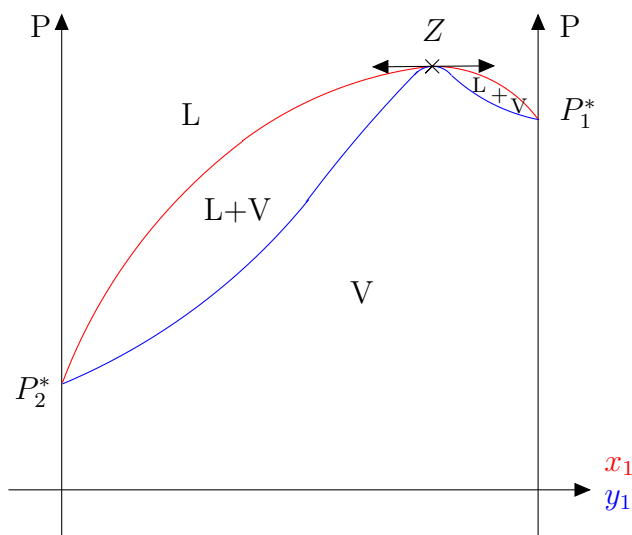
On peut avoir des diagrammes isoP et isoT avec ou sans extremum. Prenons les isoT (il en ira de même pour les isoP).

Courbe sans extremum : Faible écart à l'idéalité, diagramme similaire à celui vu précédemment. Exemple : mélange Ph-H/Ph-CH₃.

Courbe avec extremum : Théorème de GIBBS-KONOVALOV

Un extremum de température à pression constante, ou un extremum de pression totale, à température constante entraîne l'identité de composition des phases liquide et vapeur.

On appelle **Azéotropes** les mélanges qui correspondent à de tels extrema. Exemple d'**Azéotrope positif** :



Ecart positif à l'idéalité : $P_i > P_i(LR)$. Déstabilisation du mélange liquide par rapport au cas idéal. Exemple : eau/éthanol.

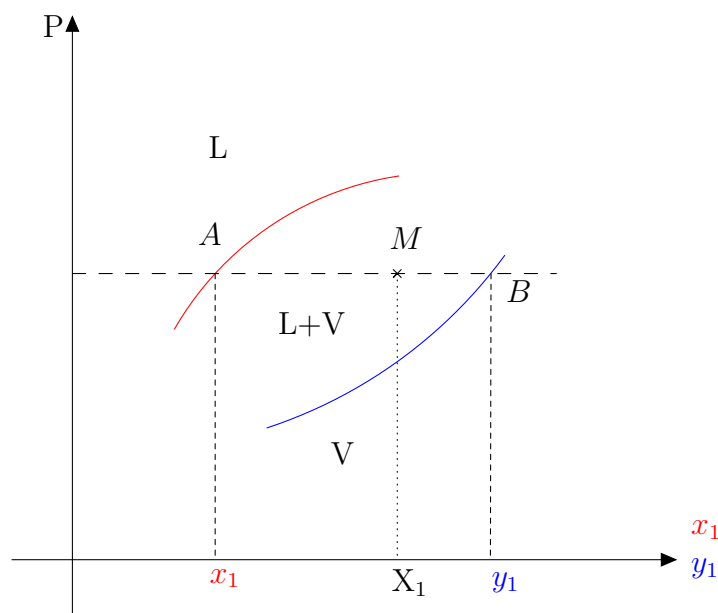
Azéotrope négatif : écart négatif à l'idéalité, $P_i < P_i(LR)$. Stabilisation du mélange liquide par rapport au cas idéal. Exemple : acétone/chloroforme.

En Z, la variance est de 1 : 6 paramètres, 5 relations. T est imposée, les autres paramètres sont fixes.

A $T = c^{ste}$, pour la composition Z comme pour les corps purs, la pression totale reste constante tant que coexistent les 2 phases.

13.1.4 Théorème des Moments Chimiques

Permet d'atteindre les quantités de matière de chacune des phases.



$$\begin{aligned} n_g &= n_{1,g} + n_{2,g} & x_1 &= \frac{n_{1,l}}{n_l} \\ n_l &= n_{1,l} + n_{2,l} & y_1 &= \frac{n_{1,g}}{n_g} \end{aligned}$$

On définit X_1 comme étant la fraction molaire globale :

$$X_1 = \frac{n_{1,g} + n_{1,l}}{n_g + n_l} = \frac{y_1 n_g + x_1 n_l}{n_g + n_l}$$

On en déduit (car $n_g MB = n_l AM$) :

$$n_g(y_1 - X_1) = n_l(X_1 - x_1)$$

Remarque : si en abscisse sont reportées les fractions massique $w_{1,g}$ et $w_{1,l}$, en posant $W_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$, on a :

$$m_g(w_{1,g} - W_1) = m_l(W_1 - w_{1,l})$$

13.1.5 Propriétés colligatives

Ce sont des propriétés qui dépendent :

1. de la nature du solvant.
2. de la quantité de soluté.
3. mais **PAS** de la nature du soluté.

Tonométrie

État initial : solvant S à l'équilibre L/V $P_I = P_S^*(T)$. On opère à $T = C^{ste}$. On ajoute une petite quantité de soluté A peu volatil.

État final : S(l) = S(g) à P_F

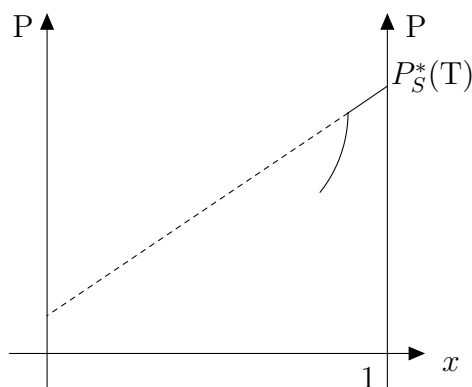
$$P_F \simeq P_S(LR) = P_S^*(T)x_S = P_S^*(T)(1 - x_A)$$

La pression a diminué de $x_A P_S^*(T)$. Abaissement relatif :

$$\frac{P_S^*(T) - P_F}{P_S^*(T)} = x_A = \frac{n_A}{n_A + n_S} \simeq \frac{n_A}{n_S}$$

On a : $n_A = \frac{m_A}{M_A}$. Soit donc :

$$\frac{P_S^*(T) - P_F}{P_S^*(T)} = \frac{m_A}{n_S} \frac{1}{M_A} \longrightarrow M_A$$



Ébulliométrie

État initial : solvant S à l'équilibre L/V à T_I . On opère à $P = C^{ste}$: $P = P_S^*(T_I) = P_I$. On ajoute une petite quantité d'un soluté A peu volatil.

État d'équilibre : S(l) = S(g) à T_F .

$$K_{(T_F)}^0 = \frac{P_S}{P^0 x_S} = \frac{P_I}{P^0 x_S} \quad K_{(T_I)}^0 = \frac{P_I}{P^0}$$

$$\frac{d \ln K_{(T)}^0}{dT} = \frac{\Delta_{eb} H_{(S)}^0}{RT^2} \quad \text{Soit :} \quad \int_{T_I}^{T_F} d(\ln K_{(T)}^0) = \frac{\Delta_{eb} H_{(S)}^0}{R} \int_{T_I}^{T_F} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \left(\frac{K_{(T_F)}^0}{K_{(T_I)}^0} \right) = \frac{\Delta_{eb} H_{(S)}^0}{R} \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_F} \right) \quad \text{Et donc :} \quad -\ln x_S = \frac{\Delta_{eb} H_{(S)}^0}{RT_I T_F} (T_F - T_I)$$

On pose $\Delta T = T_F - T_I > 0$. On a : $T_I T_F = T_{eb(s)}(T_{eb(s)} + \Delta T) \simeq T_{eb(s)}^2$. On a ainsi :

$$x_A \simeq \frac{\Delta_{eb} H_{(S)}^0 \Delta T}{RT_{eb(s)}^2}$$

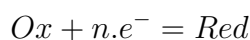
13.2 Binaires Liquide/Solide (Systèmes Fermés)

Chapitre 14

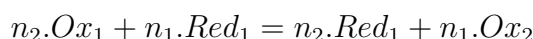
Équilibres d'Oxydoréduction

14.1 Rappels de première année

1. Généralités sur les oxydants/réducteurs :
 - Réducteur : espèce susceptible de céder des électrons
 - Oxydant : espèce susceptible de capter des électrons
 - Une oxydation correspond à une perte d'électrons, une réduction à un gain d'électrons
 - Demi-équation d'oxydoréduction :



- On note un couple d'oxydant et de réducteur (Ox/Red), contrairement aux couples acides/bases où le donneur est en premier
- Bilan :



dont la constante d'équilibre vaut

$$K^0 = \frac{[Red_1]^{n_2} \cdot [Ox_2]^{n_1}}{[Red_2]^{n_1} \cdot [Ox_1]^{n_2}}$$

2. Calcul du nombre d'oxydation :
le nombre d'oxydation est la charge formelle de l'ion fictif créé en attribuant les doublets liants à l'atome le plus électronégatif.
3. Quelques règles de calcul :
 - Pour un ion monoatomique, n.o = charge
 - Pour une molécule neutre : $\sum n.o = 0$
 - Pour un ion polyatomique : $\sum n.o = \text{charge}$
 - n.o.(O) = -II sauf dans les peroxydes (-I) et dans le dioxygène (0)
 - n.o (H) = +I sauf hydruure (-I) et H_2 (0)
4. Un réactif **oxydé** voit son n.o augmenter
5. Un réactif **réduit** voit son n.o diminuer

14.2 Pile

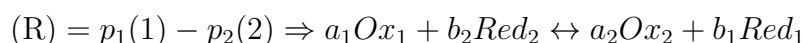
Une pile est constituée par les espèces de deux couples séparés par un dispositif permettant la migration des ions. Un conducteur électronique est un contact avec chaque couple.

1. Tension à vide : la tension à vide E d'une pile est le potentiel du conducteur de droite moins le potentiel de gauche à $i=0$ (si i va de droite à gauche à l'intérieur de la pile)
2. Affinité chimique : le système (Σ) est paramétré par les paramètres habituels (P , T , composition) et en plus la tension U_{el} : on a donc un système électrochimique.
3. dq : charge infinitésimale transportée du pôle $+$ au pôle $-$ à l'est de la pile par une variation $d\xi$ de l'avancement de la réaction et $dq = n_p \cdot F \cdot d\xi$

Une pile est constituée par les espèces de deux couples séparés par un dispositif permettant la migration des ions. Un conducteur électronique est un contact avec chaque couple. On note

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_1.Ox_1 + n_1e^- = \beta_1.Red_1 \\ \alpha_2.Ox_2 + n_2e^- = \beta_2.Red_2 \end{array} \right\} n_p = \text{PPCM de } n_1 \text{ et } n_2 \text{ avec } n_p = n_1p_1 = n_2p_2$$

Dans toute la suite, on considère la réaction



1. Tension à vide : la tension à vide E d'une pile est le potentiel du conducteur de droite moins le potentiel de gauche à $i=0$ (si i va de droite à gauche à l'intérieur de la pile)
2. Le système (Σ) est paramétré par les paramètres habituels ($P, t, \text{composition}$) et en plus la tension U_{el} : on a donc un système électrochimique.
3. dq : charge infinitésimale transportée du pôle $+$ au pôle $-$ à l'extérieur de la pile par une variation $d\xi$ de l'avancement de la réaction et $dq = n_p \cdot F \cdot d\xi$
4. On écrit le premier principe pour la pile :

$$dU = \delta Q_e + \delta W \text{ et } \delta W = -PdV - U_{el}dq$$

Le second principe donne :

$$dH = VdP + \delta Q_e - U_{el}dq$$

Lors d'une transformation isobare, en confondant dH avec $\Delta_r H d\xi$:

$$\Delta_r H d\xi = \delta Q_e - n_p \cdot F \cdot U_{el} d\xi$$

En confondant $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^0$ et en considérant U_{el} comme une constante, on peut intégrer selon l'avancement et :

$$Q_e = (\Delta_r H^0 + n_p \cdot F \cdot U_{el})(\xi_F - \xi_I)$$

5. En écrivant la différentielle de G de deux manières différentes, on peut prouver que

$$\mathcal{A}d\xi = U_{el}dq + T.\delta S_{cr}$$

On pose alors

$$\tilde{\mathcal{A}} = \mathcal{A} - n_p.F.U_{el}$$

6. À l'équilibre, $i=0$, $U_{el} = E$ et $\delta S_{cr} = 0$ d'où

$$\tilde{\mathcal{A}} = 0 \implies \mathcal{A} = n_p.F.E \quad (14.1)$$

7. On peut définir un potentiel électrochimique :

$$\tilde{\mu}_i(T, P, U_{el}, \text{compo}) = \mu_i(T, P, U_{el}, \text{compo}) + z_i.F.\varphi_i$$

avec φ_i le potentiel de la phase où est A_i , d'où

$$\tilde{\mathcal{A}} = \sum_{i=1}^{n+p} \nu_i \cdot \tilde{\mu}_i$$

8. Tension à vide standard E^0

– On considère une pile fonctionnant de manière réversible où chacune des espèces est dans un état standard. On a alors

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 = -\Delta_r G^0$$

Ce qui donne avec la formule (1)

$$E^0 = \frac{\mathcal{A}^0}{n_p.F} = \frac{RT \ln(K^0)}{n_p.F} = V_1^0 - V_2^0 \quad (14.2)$$

– On a de même

$$\Delta_r G^0 = -n_p F E^0 \text{ et } \Delta_r S^0 = n_p F \frac{dE^0}{dT}$$

– D'où

$$\Delta_r H^0 = n_p F \left(T \frac{dE^0}{dT} - E^0 \right)$$

14.3 Formule de NERNST

1. Mise en place : avec (3), on a

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{n_p F} (a_1 \mu_{Ox_1} + b_2 \mu_{Red_2} - b_1 \mu_{Red_1} - a_2 \mu_{Red_1}) \\ &= \frac{1}{n_1 F} (\alpha_1 \mu_{Ox_1} - \beta_1 \mu_{Red_1}) - \frac{1}{n_2 F} (\alpha_2 \mu_{Ox_2} - \beta_2 \mu_{Red_2}) \\ &= V_1 - V_2 \end{aligned}$$

2. Pour chaque couple, on pose

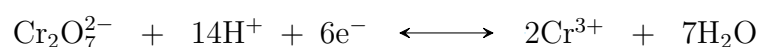
$$E = \frac{1}{nF}(\alpha\mu_{Ox} - \beta\mu_{Red})$$

C'est le potentiel d'oxydoréduction du couple (Ox/Red).

3. On a donc

$$E = \underbrace{\frac{1}{nF}(\alpha\mu_{Ox}^0 - \beta\mu_{Red}^0)}_{E^0, \text{ potentiel standard}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta} \right)$$

4. Exemple :



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]\text{h}^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

14.4 Potentiel d'électrode

14.4.1 Electrode à hydrogène

Il s'agit d'une électrode de platine platinée dans une solution de pH connu et où arrive et où arrive H_2 sous une pression connue P_{H_2} .

Le couple mis en jeu est : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{H}_2$

On a donc un potentiel

$$E = E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{h^2 \cdot P^0}{P_{\text{H}_2}} \right)$$

Si on prend tous les constituants dans leurs états standards, on a par convention

$$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 = 0,000 \text{ V } \forall T$$

$$V_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 = 0,000 \text{ V } \forall T$$

14.4.2 Définition du potentiel d'électrode

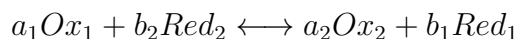
Il s'agit de la tension à vide d'une pile dont l'électrode de gauche est l'électrode standard) hydrogène celle de droite étant celle étudiée. On a donc

$$E = E_{Ox/Red} - E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 = V_{Ox/Red} - V_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0$$

Par convention, on a donc que pour un même couple, le potentiel d'oxydoréduction et le potentiel d'électrodes sont identiques.

14.5 Utilisation des potentiels d'oxydoréduction

1. **Prévision des réactions** : On a toujours la réaction (R) :



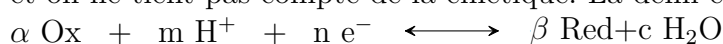
L'affinité de cette réaction vaut $\mathcal{A} = n_P F (E_1 - E_2)$. On voit donc que si $E_1 > E_2$, l'affinité est positive, et la réaction se déroule dans le sens direct, et si $E_2 > E_1$, l'affinité est négative et la réaction se déroule dans le sens retour. On peut généraliser ce critère en disant que c'est l'oxydant avec le plus grand potentiel qui joue son rôle. Une approche plus rapide consiste à raisonner sur les potentiels standards : le terme en $0,06 \log n$ a qu'une influence réduite sur la valeur du potentiel et si l'écart entre les potentiels standards est de l'ordre de quelques dizaines de volt, on pourra considérer la réaction comme quantitative.

2. **Calcul de potentiel standard** : introduction de \mathcal{A}^* . Dans système siège de (R), $\mathcal{A} = n_P \cdot F \cdot U_{el}$ et à l'équilibre $\mathcal{A} = n_P \cdot F \cdot E$. Par analogie, on associe à chaque demi-équation électronique $\mathcal{A}^* = n \cdot F \cdot E$ avec E le potentiel défini par la relation de NERNST. Cette grandeur a les mêmes propriétés que \mathcal{A} . Il s'agit en fait de l'affinité d'une réaction mettant en jeu le couple étudié et H^+/H_2 .

14.6 Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH

14.6.1 Position du problème

On construit un graphe comportant en ordonnée le potentiel E et en abscisse le pH. Aussi appelés diagrammes de Pourbaix, ces diagrammes sont relatifs à des états d'équilibre et on ne tient pas compte de la cinétique. La demi-équation générale est :

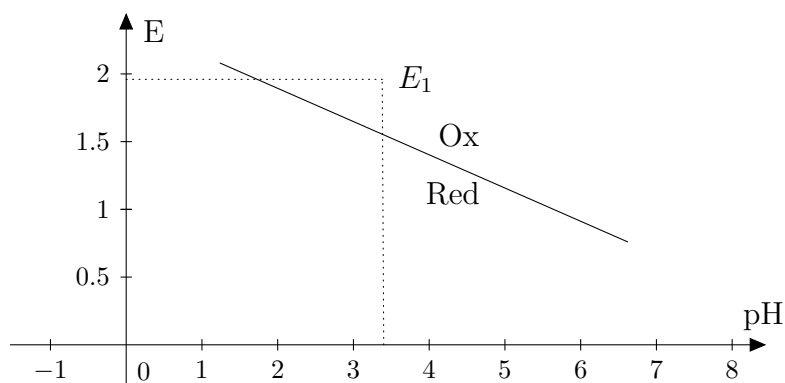


On a donc un potentiel

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}^\alpha \cdot a_{h^+}^m}{a_{red}^\beta} \right) \\ &= E^0 - \frac{0,06 \cdot m}{n} \text{pH} - \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta} \right) \end{aligned}$$

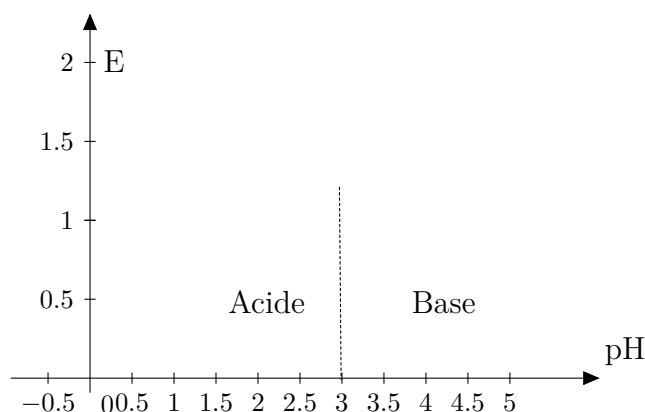
On fixe alors arbitrairement a_{ox} et a_{red} puis on trace la courbe correspondante. Si on choisit les deux activités comme égales à 1, on a le potentiel standard apparent. On peut aussi choisir de tracer une famille de courbe pour des valeurs de log variant de -6 à -2 ou suivre la consigne de l'énoncé.

14.6.2 Domaine de prédominance/Domaine d'existences



Si $E_1 > E_f(pH_1)$, on est dans le domaine de prédominance de l'oxydant du couple considéré.

Pour les couples acides-bases,

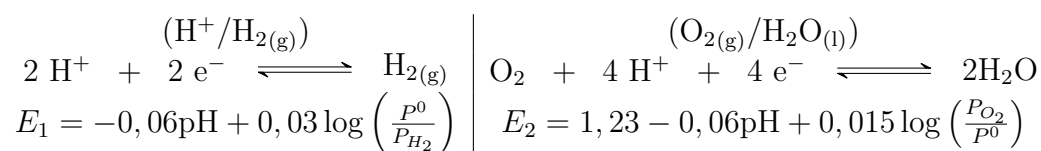


14.7 Quelques diagrammes

14.7.1 Eau

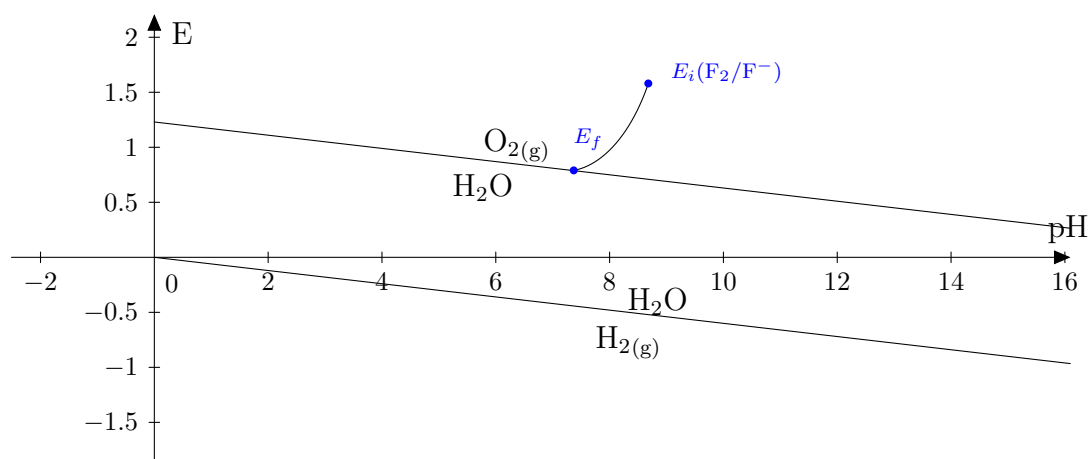
Couples envisagés

On envisage deux couples :



Tracé du diagramme

Convention : $P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2} = 1$ bar ce qui donne comme équation-frontière : $E_{1f} = -0,06\text{pH}$ et $E_{2f} = 1,23 - 0,06\text{pH}$



Stabilité vis-à-vis des couples d'oxydoréduction

En liaison avec la convention, on considère l'eau comme stable tant que P_{H_2} ou P_{O_2} résultant de son éventuelle réaction restent inférieurs à 1 bar. Si on introduit un oxydant puissant (par exemple F_2), le point représentatif initial du couple (F_2/F^-) est en dehors du domaine de stabilité de l'eau, on a donc réaction.

$F_{2(g)} + H_2O \longrightarrow 2 HF + \frac{1}{2} O_2$. On voit que F_2 disparaît tant que le point représentatif ne rejoint pas E_{2f} .

Si on introduit un couple (Ox/Red) faible tel que ($Fe^{2+}/Fe_{(s)}$), pas d'évolution notable.

Si on introduit un réducteur puissant ($Na_{(s)}$), on est encore en dehors du domaine de stabilité de l'eau, et on a réaction.

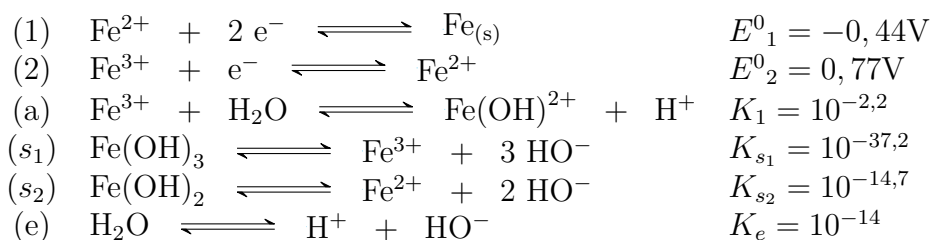
$Na_{(s)} + H_2O \longrightarrow Na^+ + HO^- + \frac{1}{2} H_2$

La cinétique est importante en oxydoréduction : le domaine de stabilité de l'eau est plus large que celui prédit par la thermodynamique. De plus, si on opère avec de l'eau aérée (en présence de H_2 ou O_2), on a un potentiel apparent différent puisque P_{O_2} vaut 0,2 bar. Heureusement, la cinétique est lente mais une étude sérieuse se fait sous atmosphère de diazote.

14.7.2 Fer

Espèce mises en jeu

On considérera les espèces suivantes : Fe^{3+} , Fe^{2+} , $Fe_{(s)}$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)^{2+}$. Les demi-équations associées sont :



Tracé du diagramme

Convention : la concentration des espèces solubles du fer sera prise égale à $c=10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}$. On note pH_1 le pH d'apparition de $Fe(OH)_3_{(s)}$. On fait l'hypothèse que $pH_1 < 2,2$ on

trouve $\text{pH} = 2,6$, c'est impossible donc $\text{pH}_1 > 2,2$. On a donc l'équilibre $\text{Fe(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}^{2+}$ -
on trouve $\text{pH}_1 = 2,8$. Des calculs similaire conduisent au tableau suivant :

pH	2,2	2,8	8,15
Fe(III)	Fe^{3+}	Fe(OH)^{2+}	Fe(OH)_3
Fe(II)		Fe^{2+}	Fe(OH)_2
Fe(0)		$\text{Fe}_{(s)}$	

– Équilibre entre Fe(III) et Fe(II)

– Pour des pH inférieurs à 2,2, on considère le couple ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) : $E_2 = 0,77 +$

$$0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \Rightarrow E_{2f} = 0,77 \text{ V.}$$

– Pour des pH compris entre 2,2 et 2,8, on considère l'équilibre entre ($\text{Fe(OH)}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$) :

$$\text{H}^+ + \text{Fe(OH)}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

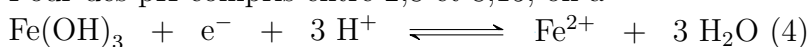
$$\text{On a } E_3 = E_3^0 - 0,06 \text{ pH} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe(OH)}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right).$$

De plus, (3) = (2)-(a) soit

$$\mathcal{A}_3^0 = \mathcal{A}_2^0 - \mathcal{A}_a^0 \Rightarrow F.E_3^0 = F.E_2^0 - RT \ln(K_a)$$

et finalement $E_3^0 = 0,90\text{V}$ et $E_{3f}^0 = 0,90 - 0,06\text{pH}$

– Pour des pH compris entre 2,8 et 8,15, on a



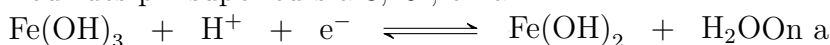
$$\text{soit } E_4 = E_4^0 - 0,18 \text{ pH} + 0,06 \log \left(\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} \right).$$

On a (4) = (2) + (s₁) - 3 (e) d'où

$$E_4^0 = E_2^0 + 0,06(3.pK_e - pK_s) = 1,06 \text{ V}$$

et $E_{4f}^0 = 1,24 - 0,06\text{pH}$

– Pour des pH supérieurs à 8,15, on a



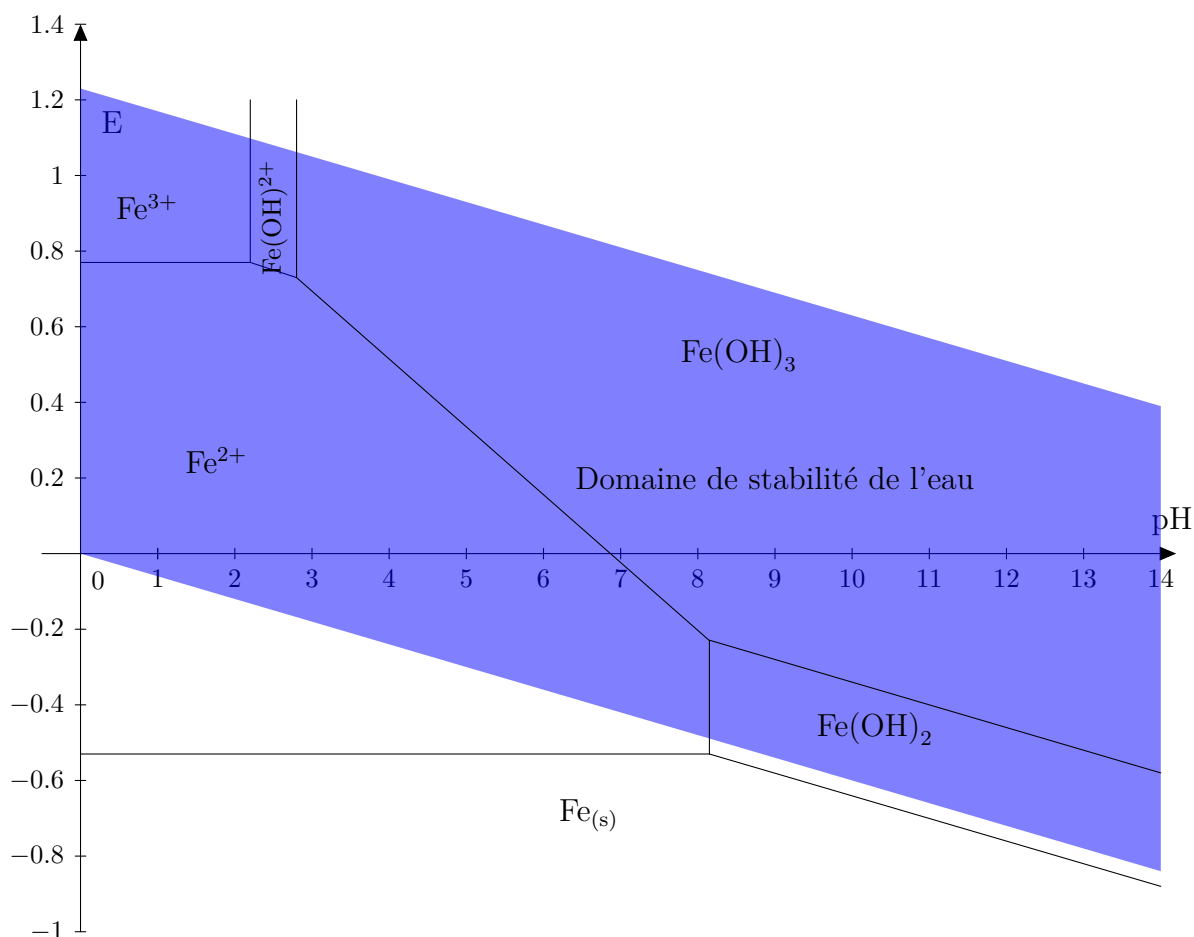
$$\begin{aligned} E_5 &= E_5^0 - 0,06\text{pH} \\ &= E_2 = E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \\ &= E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{K_{s1}}{\omega^3} \cdot \frac{\omega^2}{K_{s2}} \right) \\ &= E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{K_{s1}}{K_{s2}} \cdot \frac{h}{K_e} \right) \\ &= \underbrace{E_2^0 + 0,06(PkE + pK_{s2} - pK_{s1})}_{E_5^0 = 0,26\text{V}} - 0,06\text{pH} \end{aligned}$$

et $E_{5f}^0 = 0,26 - 0,06 \text{ pH}$

– Équilibre entre Fe(II) et Fe(0)

- Pour des pH inférieurs à 8,15, on a (1) soit $E_1 = -0,44 + 0,03 \log ([\text{Fe}^{2+}])$ et $E_{1f} = -0,53\text{V}$
- pour des pH supérieurs à 8,15, on a l'équilibre

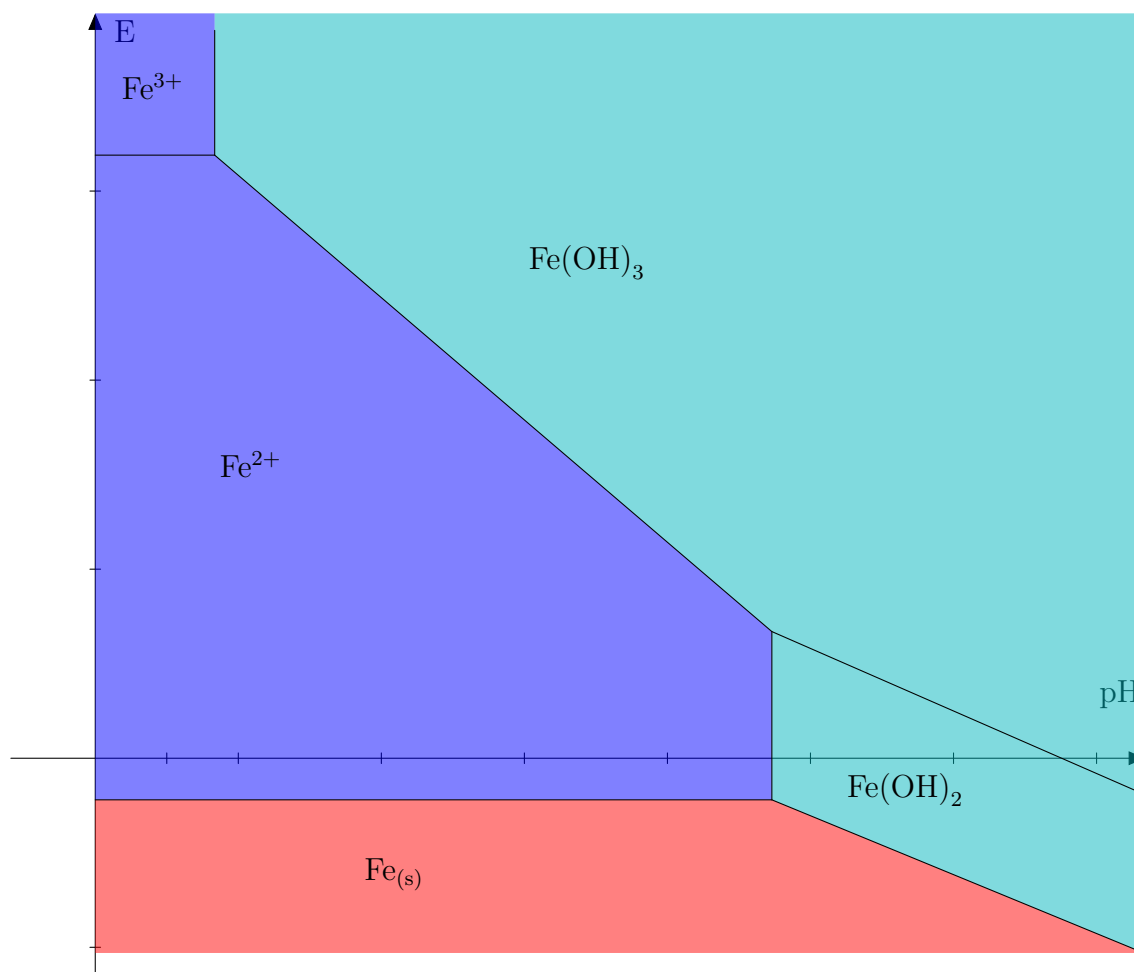
$$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{O}$$
et $E_6 = E_6^0 - 0,06\text{pH}$. On se sert de la continuité du potentiel à $\text{pH} = 8,15$ et $E_6^0 = -0,04 - 0,06\text{pH}$



Exploitation du diagramme

On voit que le domaine de stabilité de l'eau et du fer solide sont disjoints \Rightarrow le fer solide n'est pas stable dans l'eau. Selon le pH, il est oxydé en Fe^{2+} ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$ tandis que l'eau est réduit en H_2 . Dans de l'eau désaérée, toutes les espèces du fer(II) et du fer(III) sont stables, dans l'eau aérée seules les espèces du fer(III) sont stables

Diagramme simplifié

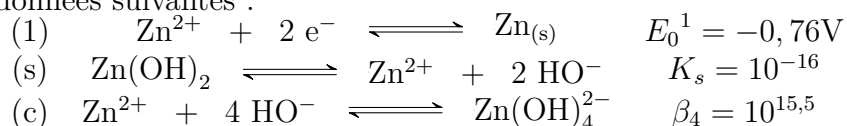


En rouge, le domaine d'immunité du métal : il y est thermodynamique stable. En bleu, c'est le domaine de corrosion : les espèces du fer sont oxydées et solubles. En vert, le domaine de passivation où les espèces oxydées du fer sont insolubles.

14.7.3 Zinc

Espèces envisagées

On prend en compte les espèces suivantes : $\text{Zn}_{(s)}$, Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. On a les données suivantes :



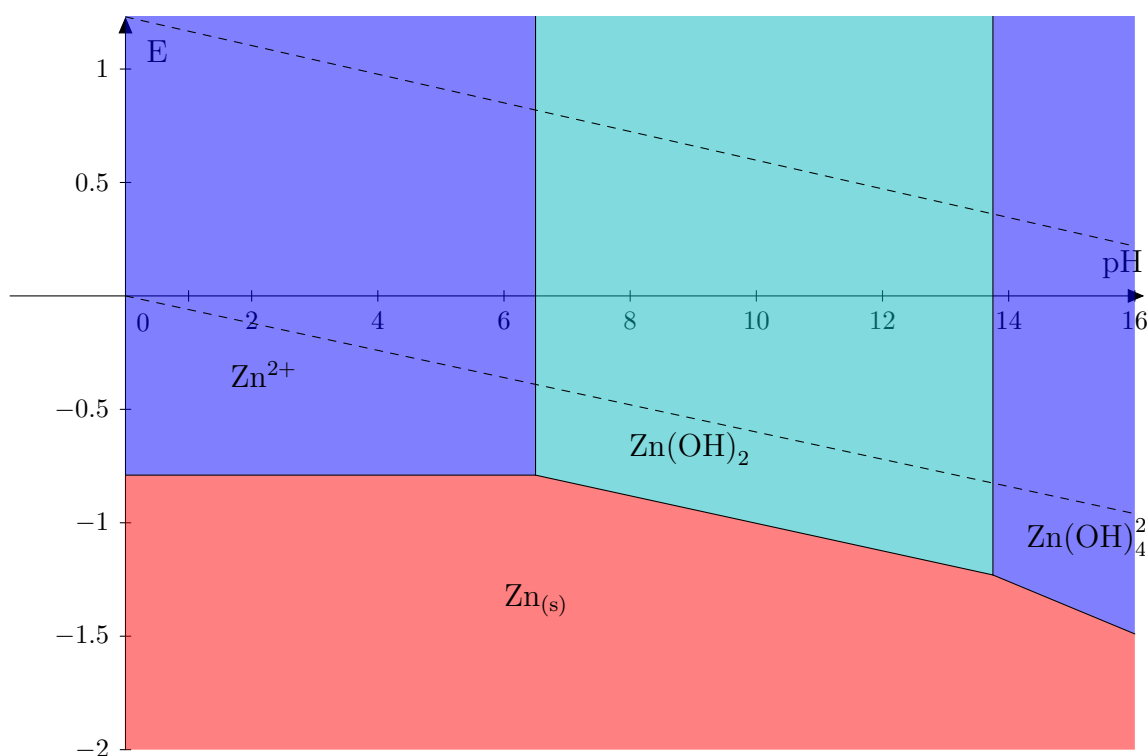
Tracé du diagramme

On se place dans le convention $c = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

On note pH_1 le pH d'apparition de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ $K_s = 10^{-16} \Rightarrow \text{pH}_1 = 6,5$ On note pH_2 le pH de disparition de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et on trouve $\text{pH}_2 = 13,75$

pH	6,5		13,75
Zn(II)	Zn ²⁺	Zn(OH) ₂	Zn(OH) ₄ ²⁻
Zn(0)	Zn _(s)		

- Pour des pH compris entre 0 et 6,5,
 $E_1 = E_1^0 + 0,03 \log ([Zn^{2+}])$ soit $E_{1f} = -0.79$ V
- Pour des pH compris entre 6.5 et 13.75, on a la demi-équation suivante :
 $Zn(OH)_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)} + 2 H_2O$ soit $E_2 = E_2^0 - 0,06pH$.
Avec la continuité du potentiel, on trouve $E_2^0 = -0.40$ V soit $E_{2f} = -0.40 - 0.06pH$
- Pour des pH supérieurs à 13.75, $Zn(OH)_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)} + 4 H_2O$
et on trouve $E_{3f} = 0,43 - 0.12pH$



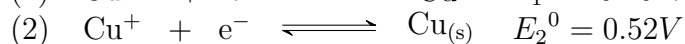
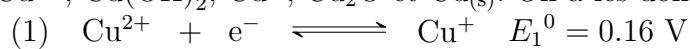
Même légende que pour le Fer, on a superposé le diagramme de l'eau en pointillé. On voit que le Zn solide n'est pas stable en solution aqueuse, et que toutes les espèces du Zn(II) y sont stables, et ce en présence d'eau aérée ou non.

14.7.4 Cuivre

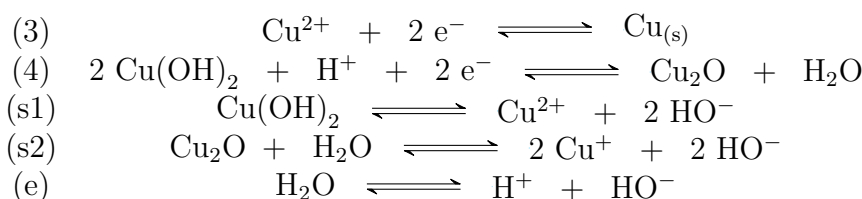
Espèces envisagées

On considère les espèces suivantes :

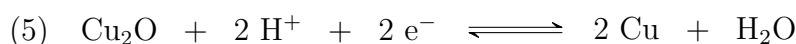
Cu^{2+} , $Cu(OH)_2$, Cu^+ , Cu_2O et $Cu_{(s)}$. On a les données suivantes :



Comme $(Cu(I)/Cu(0)) > (Cu(II)/Cu(I))$, Cu^+ se dismute en milieu acide.



On a $(4) = 2(1) + 2(\text{s1}) - (\text{s2}) - 2(\text{e})$ soit $E_4^0 = 0,75 \text{ V}$ et $E_4 = 0,75 - 0,06\text{pH} = E_{4f}$

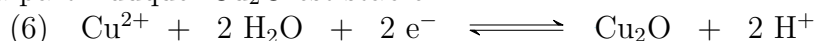


On a $E_5 = E_{5f} = 0,52 - 0,06\text{pH}$. On voit que $0,52 < 0,75$: Cu_2O ne se dismute pas.

Tracé du diagramme

On se place dans la convention $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On note pH_1 le pH d'apparition de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et on trouve $\text{pH}_1 = 5.9$. On note pH_2 le pH à partir duquel Cu_2O est stable.

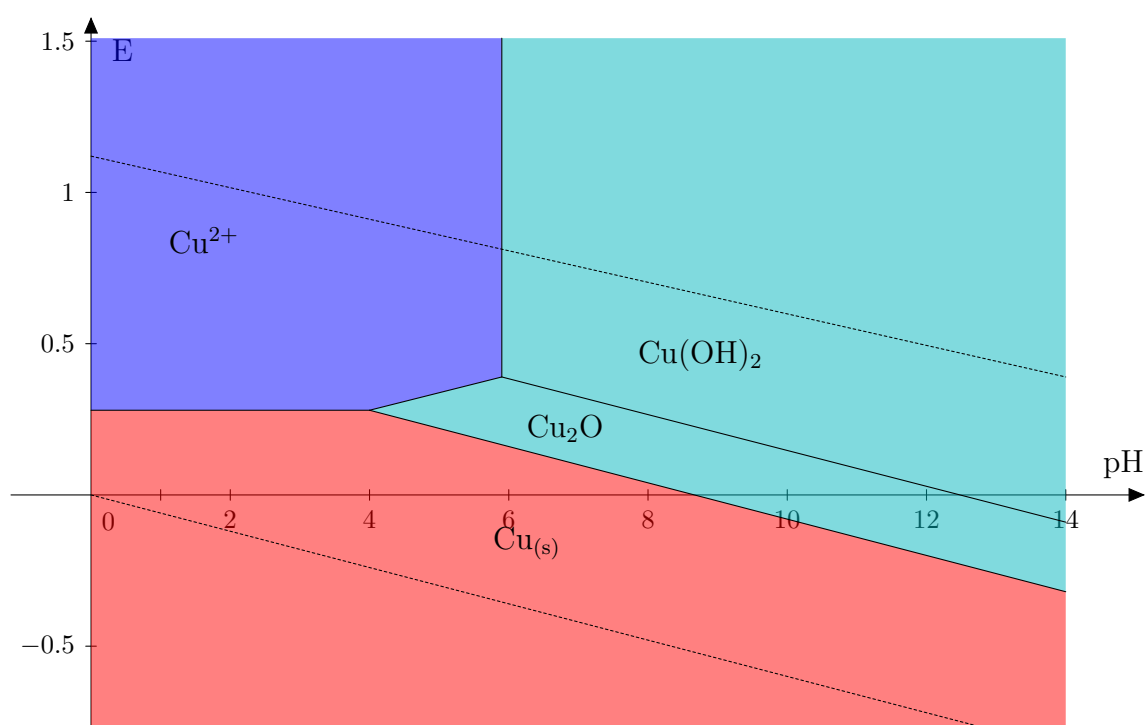


On a $E_6 = \underbrace{E_6^0}_{0,116} + 0,06\text{pH} + 0,06 \log([\text{Cu}^{2+}])$ soit $E_{6f} = 0,04 + 0,06\text{pH}$. Cu_2O sera stable

si $E(\text{Cu(I)}/\text{Cu(0)}) < E(\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)})$ d'où $\text{pH}_2 = 4$.

pH	4	5.9
Cu(II)	Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
Cu(I)	pas stable	Cu_2O
Cu(0)	$\text{Cu}_{(s)}$	

- Pour des pH compris entre 0 et 4, équilibre entre Cu^{2+} et $\text{Cu}_{(s)}$, $E_{3f} = 0,28$
- Pour des pH compris entre 4 et 5.9, on a $E_{6f} = 0,04 + 0,06\text{pH}$
- Pour des pH supérieurs à 5.9, on a équilibre entre l'oxyde et l'hydroxyde de cuivre, $E_{4f} = 0,75 - 0,06\text{pH}$
- Pour des pH supérieurs à 4, on a équilibre entre l'oxyde et le cuivre solide et $E_{5f} = 0,52 - 0,06\text{pH}$



On voit que le cuivre est stable en solution aqueuse. De plus, si on place Cu_2O dans de l'eau pure désaérée, il ne se passera rien. Si on acidifie la solution, il se dismute en Cu^{2+} et en $\text{Cu}_{(s)}$

Chapitre 15

Electrolyse

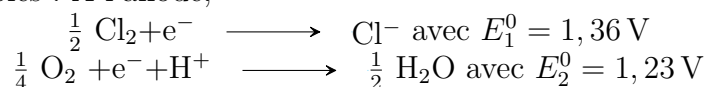
15.1 Approche thermodynamique

15.1.1 Exemple

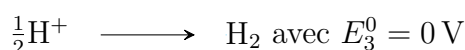
On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de H^+, Cl^- . Expérimentalement, tant que $U < U_{el}$, le courant est nul. Si $U < U_{el}$, on a un dégagement gazeux à l'électrode reliée au pôle - du générateur ($\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_{2(\text{g})}$), c'est une réduction donc c'est la cathode. On observe un dégagement gazeux de Cl_2 à l'électrode reliée au pôle + du générateur ($\text{Cl}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e}^-$) c'est une oxydation donc c'est l'anode.

15.1.2 Essai d'interprétation thermodynamique

- Réaction possibles : À l'anode,



À la cathode,



- Prévisions thermodynamiques : Les réactions qui se déroulent majoritairement sont celles qui demandent le moins d'énergie, ce qui correspond à celles de plus forte affinité chimique. L'affinité chimique est maximale si l'affinité de la cathode est maximale et celle de l'anode minimale (avec $\mathcal{A} = F.E$). La thermo prévoit donc la réduction de l'espèce avec le potentiel de Nernst le plus élevé (parmi les réactions possibles à la cathode) et l'oxydation de l'espèce avec le potentiel de Nernst le moins élevé (parmi les réactions possibles à l'anode)

15.1.3 Vérifications expérimentales

La concentration de Cl^- vaut $1 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$, $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, à la cathode se produit la réduction de H^+ ce qui est conforme aux prévisions, mais la thermodynamique prévoit l'oxydation de l'eau à l'anode, ce qui n'est pas vérifiée expérimentalement. On peut cependant retrouver l'existence de la tension limite en exprimant la différentielle de G et on trouve

$$U_{el} \geq \frac{\Delta rG}{F} = E_a - E_c$$

15.2 Généralités sur les courbes intensité-potentiel

15.2.1 Insuffisance de la thermodynamique

Le contrôle cinétique est fréquent dans les électrolyses (cf exemple du dessus) et il y a une cinétique hétérogène puisque le conducteur électronique est seul dans la phase, l'électrolyte est liquide et les constituants actifs peuvent être solides ou gazeux.

15.2.2 Phénomène de transferts

Il y a deux types de transferts : les transferts de matière ou d'électron.

- Transfert de matière : arrivée des réactifs au voisinage de l'électrode ou départ des produits du voisinage de l'électrode, dû à la migration des ions (gradient de potentiel), à la diffusion (gradient de concentration) et à la convection (agitation, gradient de température ou de densité)
- Transfert des électrons à la surface des électrodes

15.2.3 densité de courant, mesure de la vitesse

Écriture générale de la réaction : $\alpha \text{Ox} + m \text{H}^+ + n \text{e}^- \longleftrightarrow \beta \text{Red} + c \text{H}_2\text{O}$

La transformation se déroule à la surface de l'électrode. On définit donc une vitesse surfacique (en $\text{mol} \times \text{s}^{-1} \times \text{m}^{-2}$)

$$V = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$$

avec S la surface active de l'électrode. Or,

$$dq = nF d\xi \text{ et } \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{nF} \cdot \frac{dq}{dt}$$

d'où

$$v = \frac{1}{nF} \frac{1}{S} i = \frac{1}{nF} j$$

avec j la densité de courant surfacique.

Conventions en électrochimie :

$$j_{\text{Ox}} > 0 \text{ et } j_{\text{Red}} < 0$$

15.2.4 Tracé des courbes

Nécessité d'un montage à TROIS électrodes : on ne sait que ce qui se passe à l'électrode de travail donc on ne peut pas se contenter de 2 électrodes car la tension entre ces électrodes dépend de ce qui se passe sur chacune d'entre elle. On a donc

- Une électrode de travail T au potentiel E_T
- Une électrode de référence R au potentiel fixe (généralement ECS)
- Une électrode auxiliaire (ou contre-électrode) avec une grande surface active pour ne pas qu'elle limite la réaction au potentiel E_A

La mesure se fait grâce à un potentiostat. L'intensité est mesurée à l'électrode auxiliaire et on récupère E_T avec un voltmètre placé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

15.2.5 Allure des courbes

Le système est composé du couple (Ox/Red) et des conducteurs électroniques. L'intensité et les durées de travail sont faibles de telle sorte que les quantités électrolysées \ll quantités initiales. Un système est dit rapide si la pente est non-nulle voir importante au voisinage de $j=0$.

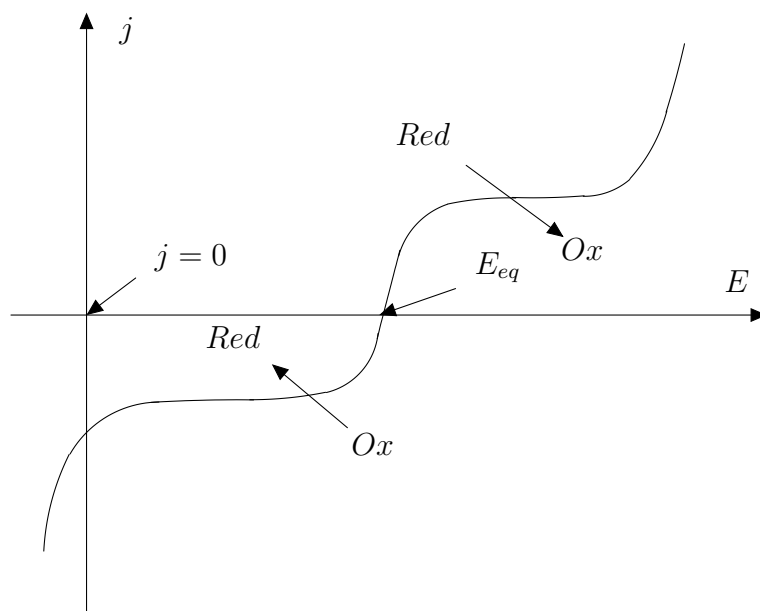


FIG 1 : Graphe caractéristique d'un système « rapide »

Un système est lent s'il existe un domaine de potentiel tel que $j=0$. On appelle surtension la différence $\eta = E - E_{eq}$ pour une valeur de j donnée mais conventionnellement, si rien n'est précisé, il faut comprendre "quand j arrête d'être nul". La surtension anodique est positive, la surtension cathodique est négative.

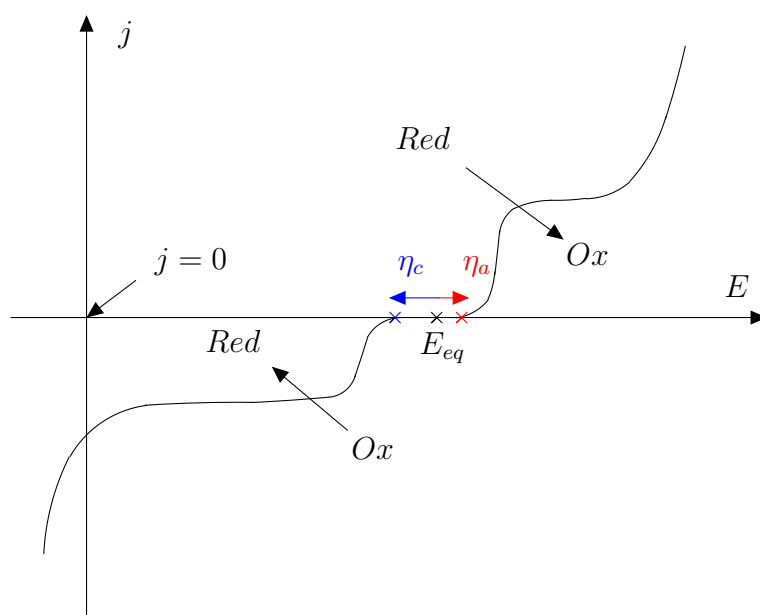


FIG 2 : Graphe caractéristique d'un système « lent »

15.2.6 Interprétation

- Si le système est rapide, les réactions chimiques sont rapides dans les 2 sens vis-à-vis des réactions de transfert de matière. Si le système est lent, la vitesse de transferts électronique et de matière sont du même ordre de grandeur.
- Mur du solvant : observable lorsque $|E - E_{eq}|$ devient très grand, on a de très grandes pentes qui correspondent à la réaction du solvant
- Paliers : il s'agit de palier de diffusion. Dans ces domaines, l'espèce électro-active réagit dès son arrivée à la surface de l'électrode : sa concentration locale est nulle. La vitesse est alors contrôlée par la diffusion et limitée par la vitesse d'arrivée des réactifs. La hauteur du palier est proportionnelle à la concentration de l'espèce. Ces paliers ne sont pas observés lorsque l'espèce électro-active est le solvant ou le conducteur électronique.

15.2.7 Applications à quelques systèmes électrochimiques

- Pour une électrolyse, on a toujours $\mathcal{A} = \mathcal{A}_c^* - \mathcal{A}_a^*$ et $\mathcal{A}^* = E$. A la cathode, on a toujours la réduction demandant de l'énergie soit celle de plus fort potentiel et à l'anode l'oxydation demandant le moins d'énergie soit celle de plus faible E.
- Exemple de la pile Daniell : une solution de sulfate de Zinc dans laquelle plonge une lame en Zinc, séparée par un pont salin d'une solution de sulfate de cuivre dans laquelle plonge une lame de cuivre. A la cathode, il se produit la réduction du Cuivre $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}_{(s)}$. Comme il y a un apport d'électron, la lame de Cuivre est reliée au pôle moins du générateur et à l'anode, on a l'oxydation du Zinc $\text{Zn}_{(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Chapitre 16

Phénomènes de corrosion

16.1 Nature de la corrosion

- La corrosion est la dégradation des matériaux par le milieu dans lequel il se trouve : il y a par exemple la corrosion des métaux c'est-à-dire leur oxydation qui peut-être de deux types : la corrosion humide (en présence d'eau) ou la corrosion sèche (cf Ellingham)
- Réaction générale : $M_{(s)} + Ox \rightleftharpoons M^{n+} + Red$
- Facteurs favorables : présence simultanée d'eau et de O_2 (eau aérée) et d'ions : ils augmentent la conductivité du milieu et peuvent intervenir dans certaines réactions chimiques (par exemple les ions chlorures qui peuvent créer des chlorocomplexes en compétition avec les oxydes).

Dans l'atmosphère terrestre, il y a toujours $H_2O_{(g)}$. Par condensation sur les pièces métallique il se forme un film aqueux dans lequel sont dissouts certains oxydes (CO_2 , SO_2 , NO_x qui sont sources d'ions) \Leftarrow il y a toujours corrosion.

16.2 Corrosion uniforme

Ce phénomène est observé lorsque toute la pièce métallique est immergée dans une solution et que l'oxydation est uniforme à sa surface (aussi appelée corrosion chimique)

16.2.1 Approche thermodynamique

- Fer : l'étude du diagramme E-pH avec la convention $c=10^{-6}$ mol.L¹ (les espèces étudiées sont le Fer solide, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe_2O_3) nous apprend que le domaine d'immunité du fer est disjoint de celui de l'eau (aérée ou non), tandis que les domaines de passivation ou de corrosion recouvrent partiellement le domaine de stabilité de l'eau. Pour que la passivation soit effective, il faut que le solide formée à la surface du métal constitue une couche couvrante, adhérente, inerte et étanche. Pour le fer, les couches de solides formés sont des mélanges d'oxydes et de carbonates, perméable à l'air et à l'eau et peu adhérente
- Zinc : L'étude du diagramme E-pH nous montrent qu'en présence d'ions carbonates, le domaine de passivation du zinc est étendu.

16.3 Corrosion différentielle

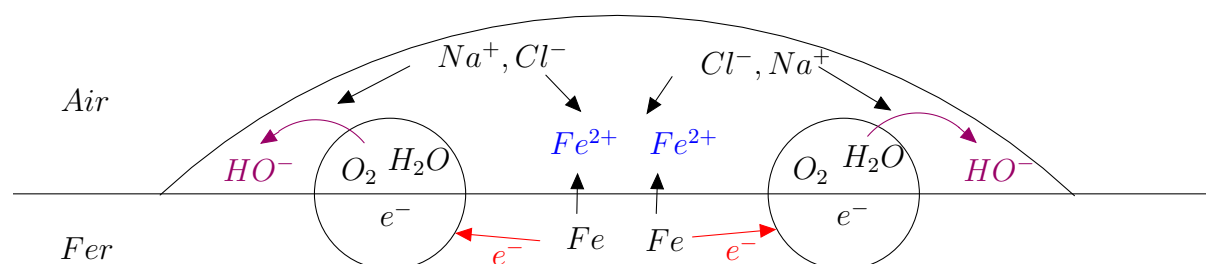
Ce phénomène est observé lorsque les systèmes ne sont pas homogènes (métal et solution). Elle est dite différentielle car elle se produit de façon différente selon les zones du métal. En effet, l'oxydation du métal et la réduction de l'agent corrosif ont lieu simultanément mais dans des zones différentes : on a un ensemble de micro-piles. Certaines zones sont des anodes, d'autres zones sont des cathodes. Il n'y a pas de transfert direct d'électron entre les atomes du métal et ceux des agents oxydants

16.3.1 Corrosion par aération différentielle



FIG. 1 : Goutte d'une solution de $\text{NaCl} + \epsilon \varphi \varphi + \epsilon \text{K}^+, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

- Description : Une goutte de solution aqueuse de NaCl contenant des traces de phénolphtaléine et de complexes hexacyanoferrique(III) est déposée sur une plaque de Fe .
- Observations : A la périphérie de la goutte, la solution devient rose : production d'ion HO^- et au centre, la solution devient bleue : production de complexe $\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ donc apparition d'ions Fe^{2+}
- Interprétation :
 - A la périphérie on a la réaction : $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{HO}^-$
 - Au centre, on a apparition de Fe^{2+} : $\text{Fe}_{(\text{s})} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$



La force motrice de cette réaction est le gradient de concentration de dioxygène dans l'eau : elle est plus importante à la périphérie qu'au centre donc la concentration à la périphérie doit diminuer par consommation d'O₂.

Généralisation : toute cause d'hétérogénéité est source de corrosion différentielle = soudures, défauts, un gradient de température...

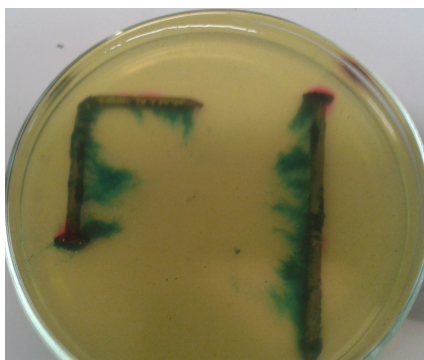


FIG. 2 : Le fer s'oxyde ($\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ bleu).

16.4 Etude cinétique

16.4.1 Couple M^{2+}/M_s

Une lame de cuivre plongée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre subit une corrosion uniforme : on a un équilibre dynamique entre les ions cuivres et le cuivre solide. Une étude du diagramme i-E nous donne le potentiel d'équilibre et le courant d'échange i_0 .

16.4.2 Couple M^{2+}/M_s en présence d'eau

Une lame de fer est plongée dans une solution acide de sulfate de fer. Elle subit une corrosion différentielle : en effet l'étude du diagramme i-E montre que le courant de corrosion (représentatif de la cinétique de la réaction de Fe avec H⁺) est plus grand en valeur absolue que le courant d'échange \Rightarrow sous contrôle cinétique, c'est bien la corrosion différentielle qui se produit.

16.5 Méthode de protection contre la corrosion

16.5.1 Courbe de polarisation d'un métal

Certains métaux donnent effectivement lieu au phénomène de passivation Ti, Cr... Pour l'acier (alliage Fe/C avec le %C \simeq 0,15-0,85), le carbone ne sert qu'à améliorer les propriétés mécaniques du fer et n'a aucun effet sur la corrosion.

Les métaux passivables présentent sur leurs courbes i-E des zones où $i=0$ pour un large domaine de potentiel (appelé Potentiel de Flade) situé entre l'oxydation du métal proprement dite et la transpassivation (disparition de la couche passivante). On voit alors

que l'oxydation est auto-inhibée. Pour le Fer, dans l'air humide, cette passivation ne s'observe pas. On cherche donc à rendre le Fer « inoxydable ». Pour cela, on réalise un alliage dont le domaine de passivation est important dans l'air humide ou dans des conditions spécifiques. La plupart des aciers inoxydables contiennent du Chrome à plus de 12% en masse.

Pour certains métaux (par exemple le titane) la couche naturellement formée assure une passivation efficace. Pour d'autres (par exemple l'aluminium) la couche naturelle est peu efficace (Al_2O_3 est peu adhérent). Dans de tels cas, on oxyde de façon contrôlée ces métaux de façon à avoir une formation lente d'une couche efficace (on parle par exemple d'aluminium anodisé)

16.5.2 Protection cathodique

- Principe : on amène la structure à protéger dans son domaine d'immunité et l'y maintient. Dans ces conditions, le Fer est la cathode et son oxydation devient négligeable.
- Protection par courant imposé : la pièce à protéger est reliée au pôle - d'un générateur de courant. Cette méthode est surtout utilisée pour les pièces enterrées ou immergées. L'anode est constituée d'un bloc de graphite qu'il faut changer régulièrement.
- Protection par anode sacrificielle : on court-circuite le fer avec un métal plus corrodable (par exemple le zinc, l'aluminium ou le manganèse). Plus corrodable signifie que son courant de corrosion pour le potentiel d'équilibre du Fer est plus grand que le courant d'échange du fer : la réaction d'oxydation du zinc solide est beaucoup plus rapide que celle du Fer, c'est donc lui qui disparaît (c'est pourquoi on parle d'anode sacrificielle puisqu'on perd le métal)
- Protection par un revêtement métallique :
 - Par un métal plus corrodable que le fer : on recouvre la pièce de Fer à protéger par une couche de Zinc. Si on a rupture de la couche de zinc, le Fer est à nu mais on a une protection cathodique : le Zinc s'oxyde en $\text{Zn}(\text{OH})_2$ qui est passivant donc autoinhibe la corrosion.



FIG. 3

(Clou du haut) Un morceau de zinc est enroulé autour du clou, le zinc s'oxyde ($\text{Zn}(\text{OH})_2$ blanc).

(Clou du bas) Un fil de cuivre est enroulé autour du clou, le fer s'oxyde ($\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ bleu).

- Pour déposer la couche de zinc protectrice, on plonge la pièce en fer, préalablement décapée, dégraissée et préchauffée dans un bain de Zinc_l ou alors on utilise la méthode d'électrozingage : la cathode est la pièce à zinguer, l'anode du Zn très pur et l'électrolyte du $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ou $\text{Zn}(\text{Cl})_4^{2-}$. On dépose alors une couche d'environ $10\ \mu\text{m}$ de Zinc.
- Par un métal moins corrodable que le fer : par exemple une couche de Nickel. Si on a rupture de la couche protectrice de Ni, le Fer est à nu. Comme le Fer est plus corrodable que le Nickel, c'est lui qui est corrodé principalement. Cette protection est donc un facteur aggravant la corrosion.

16.6 Conclusion

Il existe d'autre méthodes :

- la peinture
- le revêtement plastique
- la transformation chimique superficielle

La corrosion a une importance économique colossale : chaque seconde, 2000 kg de Fer sont corrodés et 20% de l'acier produit dans le monde sert à remplacer les pièces corrodées.