

CHIMIE



Antoine HOSTE
Corentin CHATELIER
Alexander MICKLEWRIGHT

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

Table des matières

I	Chimie Organique	5
1	Carbonyles	6
1.1	Acétalisation (Catalyse Acide)	6
1.2	Protection	6
1.3	Réduction	6
1.4	Additions Nucléophiles	7
1.5	Tautomérie céto-énol	8
1.6	Énolate	8
1.7	Aldolisation - Cétolisation	8
1.8	Crotonisation	9
1.9	C-Alkylation	10
1.10	Réactions des α -énones	10
1.11	Dialkylation α - β	11
1.12	Annélation de ROBINSON	11
2	Acides Carboxyliques	12
2.1	Propriétés	12
2.2	Estérification	12
2.3	Dérivés d'acide	13
2.3.1	Chlorures d'acyle	13
2.3.2	Anhydrides	13
2.3.3	Ester	14
3	Alcènes	15
3.1	Hydrogénation	15
3.1.1	Hydrogénation catalytique des alcanes	15
3.1.2	Hydrogénation partielle des alcynes	15
3.2	Hydroboration	16
3.2.1	Boration	16
3.2.2	Oxydation des alkylboranes	16
3.2.3	Bilan de l'hydroboration	16
3.2.4	Halogenation	16
3.3	Epoxydation	16
3.3.1	Formation de l'époxyde	16
3.3.2	Hydrolyse	17
3.4	Synhydroxylation	17

4	Hydrocarbures aromatiques	18
4.1	Halogénéation	18
4.2	Alkylation	18
5	Les matériaux polymères : généralités et synthèse	19
5.1	Généralités	19
5.1.1	Structure	19
5.1.2	Caractéristiques moléculaires des polymères linéaires	20
5.1.3	La chimie macromoléculaire	21
5.2	Polymérisation par étapes	22
5.2.1	Exemples	22
II	Chimie Générale	23
6	Définition des fonctions d'état F et G	24
7	Le Potentiel Chimique	26
8	Équilibres Chimiques	29
9	Diagramme d'Ellingham	31
10	Théorie de HÜCKEL simple	32
10.1	Théorie des orbitales moléculaires	32
10.1.1	Approximations	32
10.1.2	Méthode CLOA	32
10.1.3	Recouvrement	33
10.1.4	Interactions entre deux OA	33
10.1.5	Equation séculaire	33
10.2	Théorie de HÜCKEL simple	34
10.2.1	Principe	34
10.3	Application	36
10.3.1	Ethylène	36
10.3.2	Acétylène	37
10.3.3	Butadiène	37
11	Spectroscopie infrarouge et RMN	38
11.1	Niveaux d'énergie d'une molécule	38
11.2	Spectroscopie infrarouge	38
11.2.1	Principe	38
11.2.2	Allure du spectre	39
11.2.3	Tables	39
11.3	Résonance magnétique nucléaire	39
11.3.1	Principe	39
11.3.2	Etude du signal	40
11.3.3	Aspect des pics	41

12 Théorie de HÜCKEL simple	43
12.1 Théorie des orbitales moléculaires	43
12.1.1 Approximations	43
12.1.2 Méthode CLOA	43
12.1.3 Recouvrement	44
12.1.4 Interactions entre deux OA	44
12.1.5 Equation séculaire	44
12.2 Théorie de HÜCKEL simple	45
12.2.1 Principe	45
12.3 Application	47
12.3.1 Ethylène	47
12.3.2 Acétylène	48
12.3.3 Butadiène	48
13 Équilibres d'Oxydoréduction	49
13.1 Rappels de première année	49
13.2 Pile	50
13.3 Formule de NERNST	51
13.4 Potentiel d'électrode	52
13.4.1 Electrode à hydrogène	52
13.4.2 Définition du potentiel d'électrode	52
13.5 Utilisation des potentiels d'oxydoréduction	53
13.6 Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH	53
14 Electrolyse	54
14.1 Approche thermodynamique	54
14.1.1 Exemple	54
14.1.2 Essai d'interprétation thermodynamique	54
14.1.3 Vérifications expérimentales	54
14.2 Généralités sur les courbes intensité-potentiel	55
14.2.1 Insuffisance de la thermodynamique	55
14.2.2 Phénomène de transferts	55
14.2.3 densité de courant, mesure de la vitesse	55
14.2.4 Tracé des courbes	55
14.2.5 Allure des courbes	56
14.2.6 Interprétation	56
14.2.7 Applications à quelques systèmes électrochimiques	56
15 Phénomènes de corrosion	57
15.1 Nature de la corrosion	57
15.2 Corrosion uniforme	57
15.2.1 Approche thermodynamique	57
15.3 Corrosion différentielle	58
15.3.1 Corrosion par aération différentielle	58
15.4 Etude cinétique	59
15.4.1 Couple M^{2+}/M_s	59
15.4.2 Couple M^{2+}/M_s en présence d'eau	59

15.5	Méthode de protection contre la corrosion	59
15.5.1	Courbe de polarisation d'un métal	59
15.5.2	Protection cathodique	60
15.6	Conclusion	61

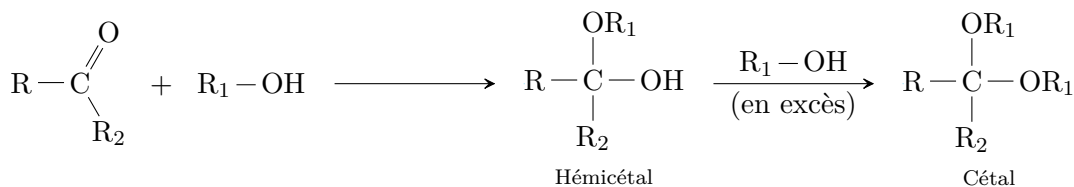
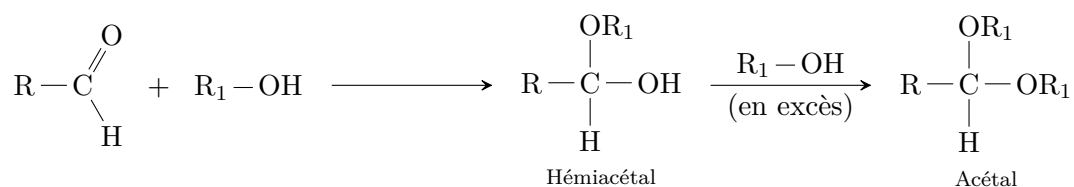
Première partie

Chimie Organique

Chapitre 1

Carbonyles

1.1 Acétalisation (Catalyse Acide)



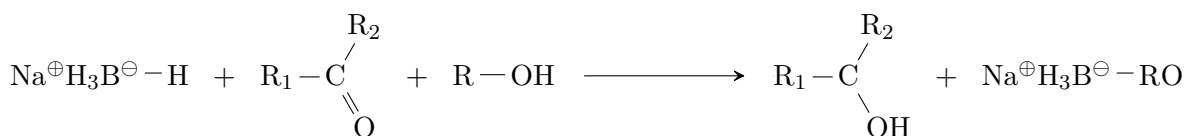
Mécanisme : $\text{a/b} \rightleftharpoons \text{A.N.R}_1\text{OH} \rightleftharpoons \text{a/b} \rightleftharpoons \text{a/b} \rightleftharpoons \text{E} \rightleftharpoons \text{A.N.} \rightleftharpoons \text{a/b}$

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

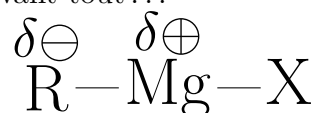


⇒ Pas d'action sur $C=C$

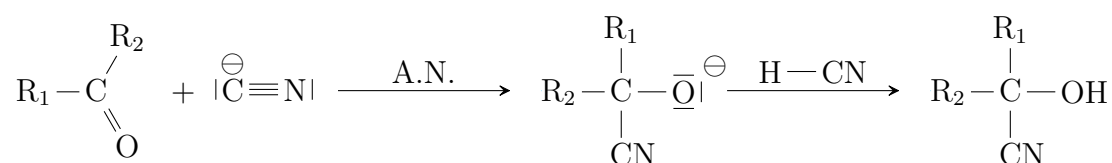
Rq : NaH, LiH !

1.4 Additions Nucléophiles

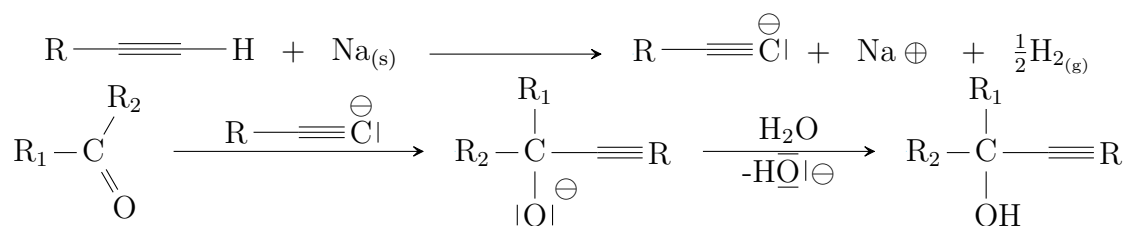
★ Organomagnésiens : BASES avant tout !!!



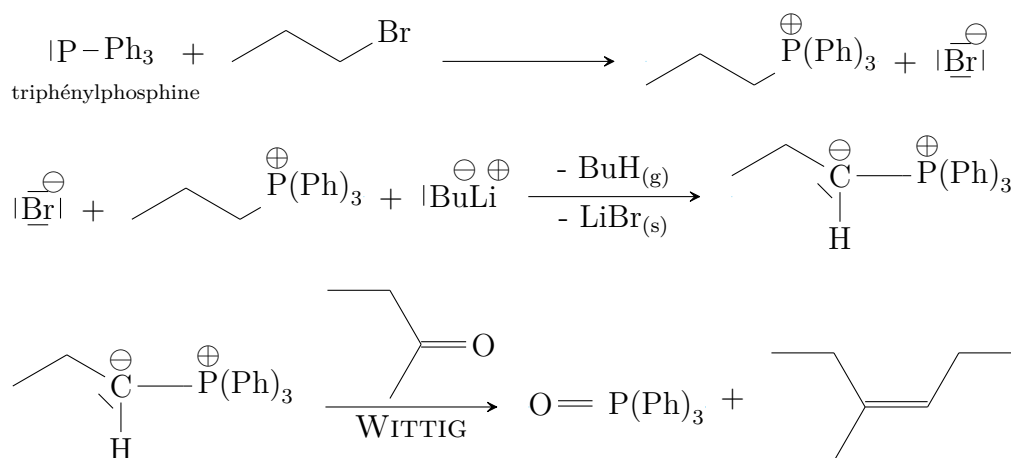
★ Cyanure d'Hydrogène :



★ Alcynures :

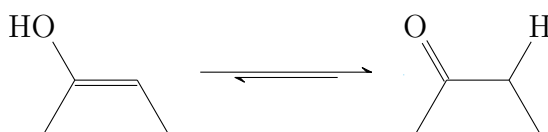


★ Ylures de Phosphore :

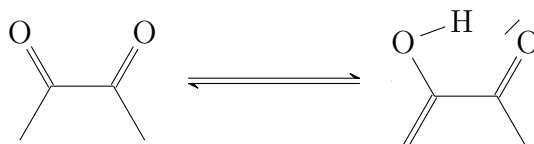


1.5 Tautomérie céto-énol

Équilibre rapide.

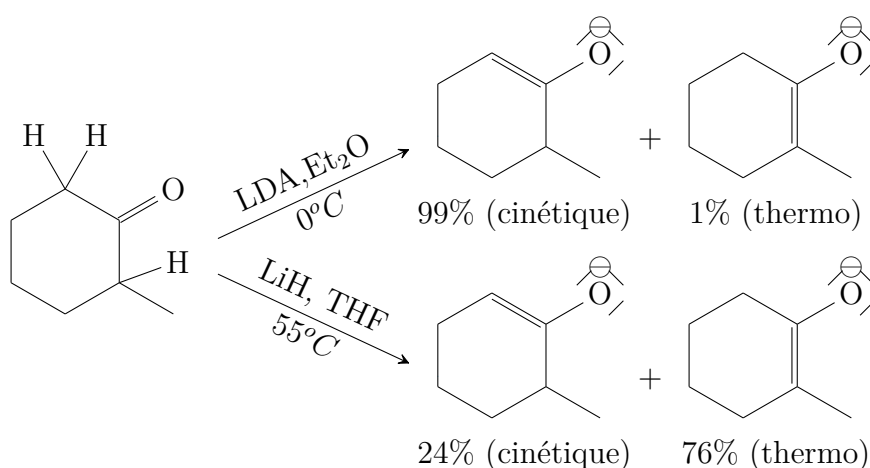


Avec des β -dicétones, liaisons Hydrogène :



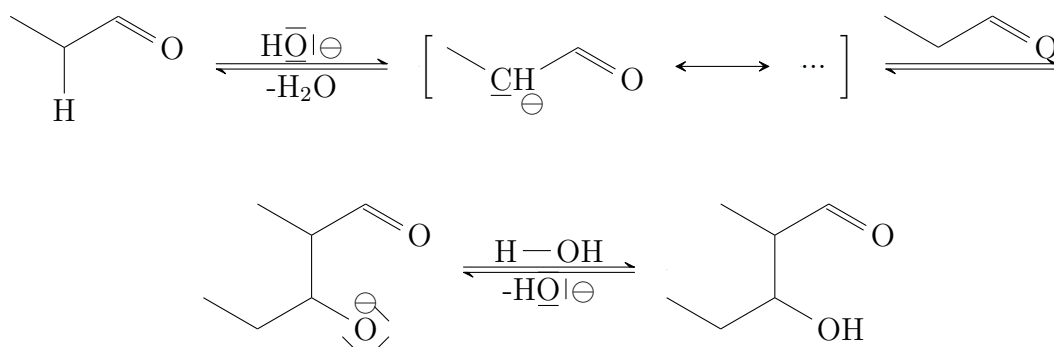
1.6 Énolate

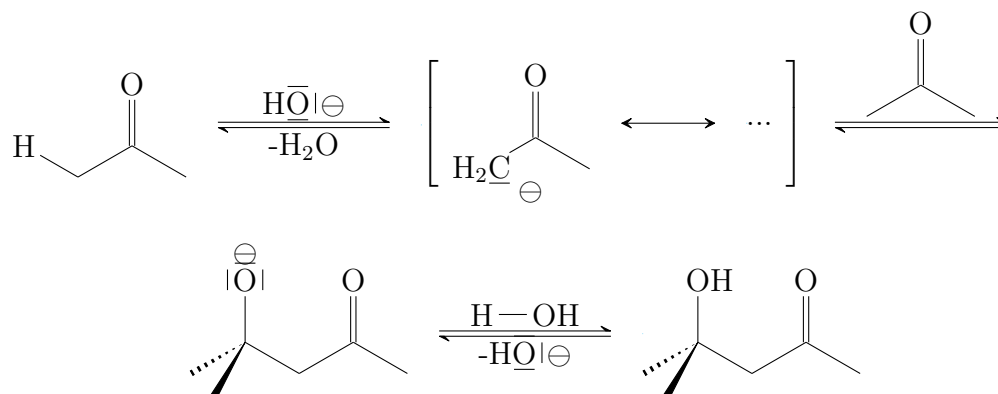
Obtention à l'aide d'une base forte : amidure ($\text{NH}_3/\text{NH}_2^\ominus$) ou hydrure (LiH , NaH) ou LDA (diisopropylamidure de lithium).



1.7 Aldolisation - Cétolisation

Aldolisation



Cétolisation

Polyaddition En milieu basique, la réaction peut se poursuivre.

Rétroaldolisation - Rétrocétolisation

Condensations croisées : Selon la nature des réactifs :

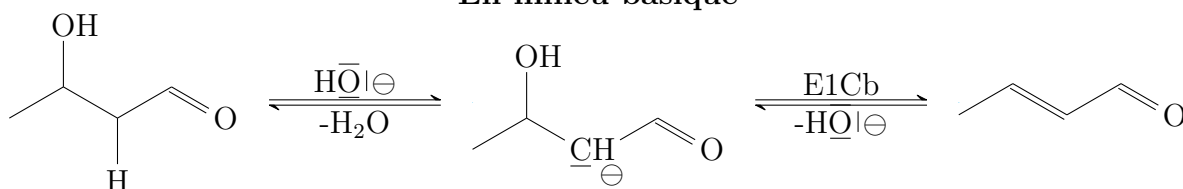
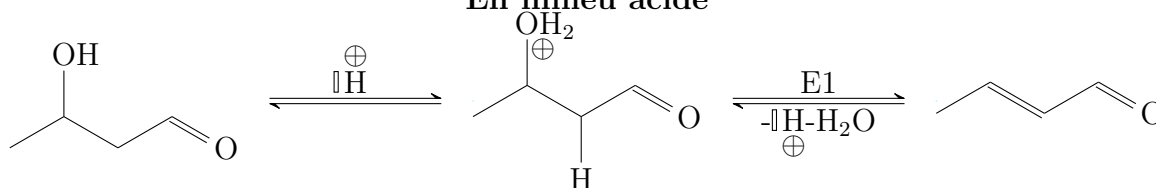
2 Aldéhydes (différents) énoles → pas de sélection : 4x 25%.

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

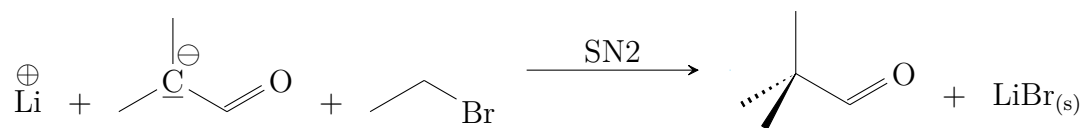
1.8 Crotonisation

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).

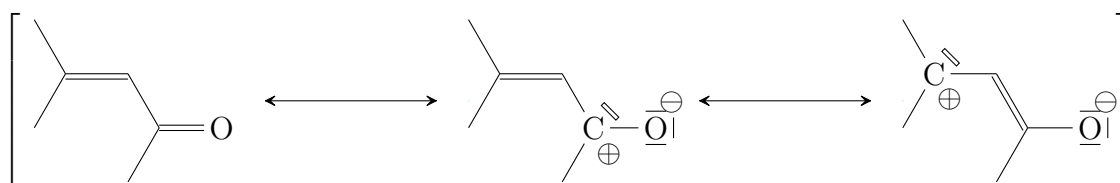
En milieu basique**En milieu acide**

1.9 C-Alkylation



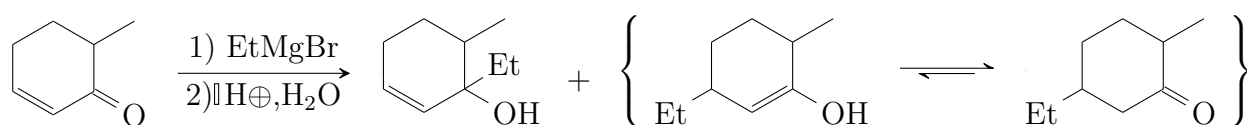
1.10 Réactions des α -énones

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

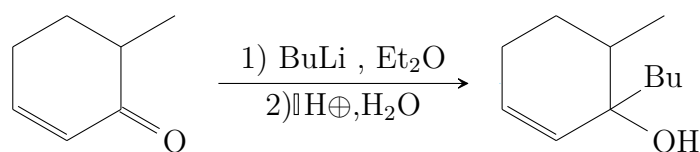
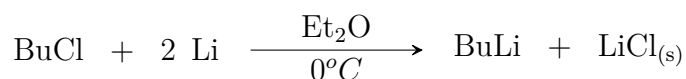


\Rightarrow Attaques/Additions 1-2 ou 1-4

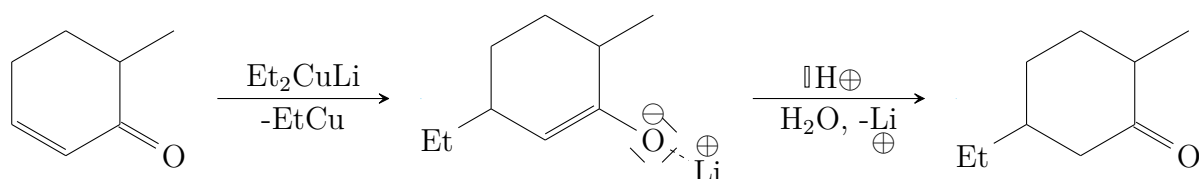
★ Organomagnésiens : Pas de sélectivité marquée entre 1-2 et 1-4.



★ Organolithiens : Additions **1-2**



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



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.

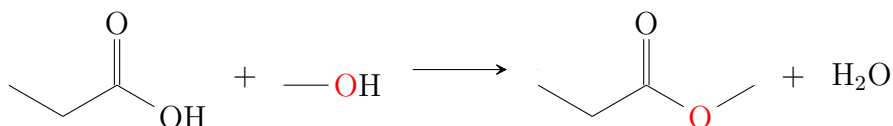
IR :

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

RMN :

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

2.2 Estérification



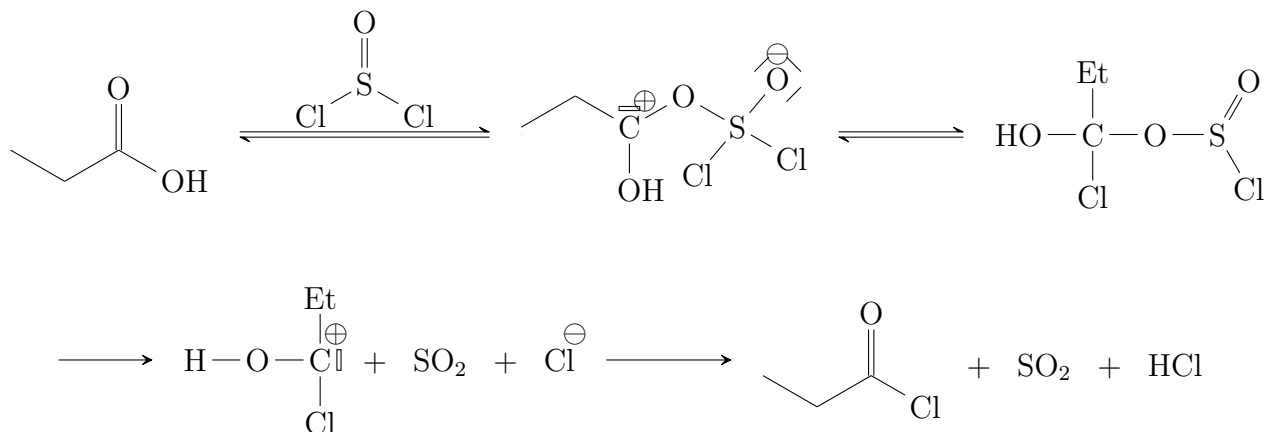
La vitesse augmente avec la température, mais pas le rendement ! La réaction peut être catalysée (H_2SO_4 ou H_3PO_4 ou APTS).

Mécanisme (réaction catalysée)

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

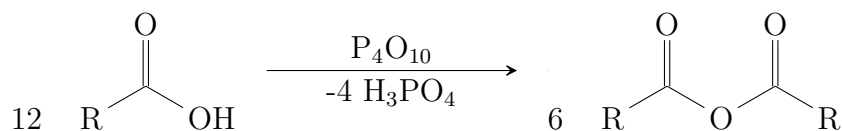
2.3 Dérivés d'acide

2.3.1 Chlorures d'acyle

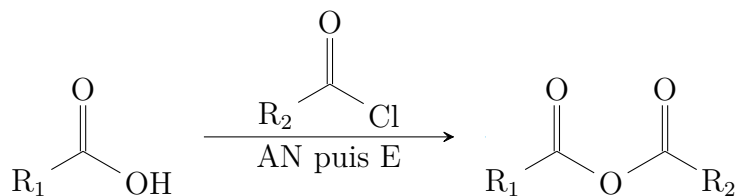


2.3.2 Anhydrides

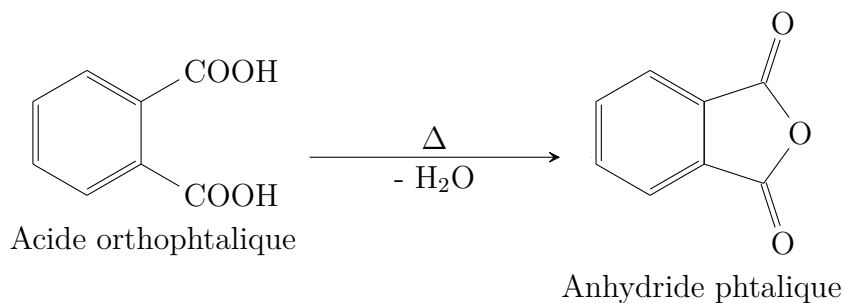
Par **déshydratation** des acides carboxyliques :



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



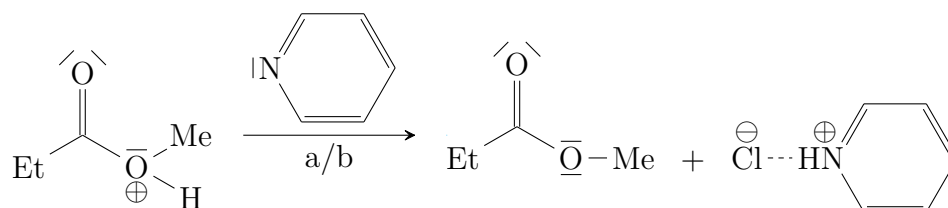
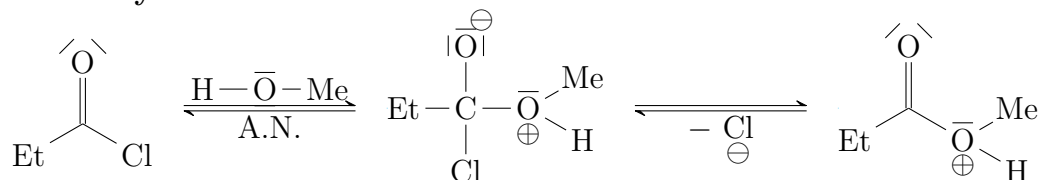
Exemple des diacides :



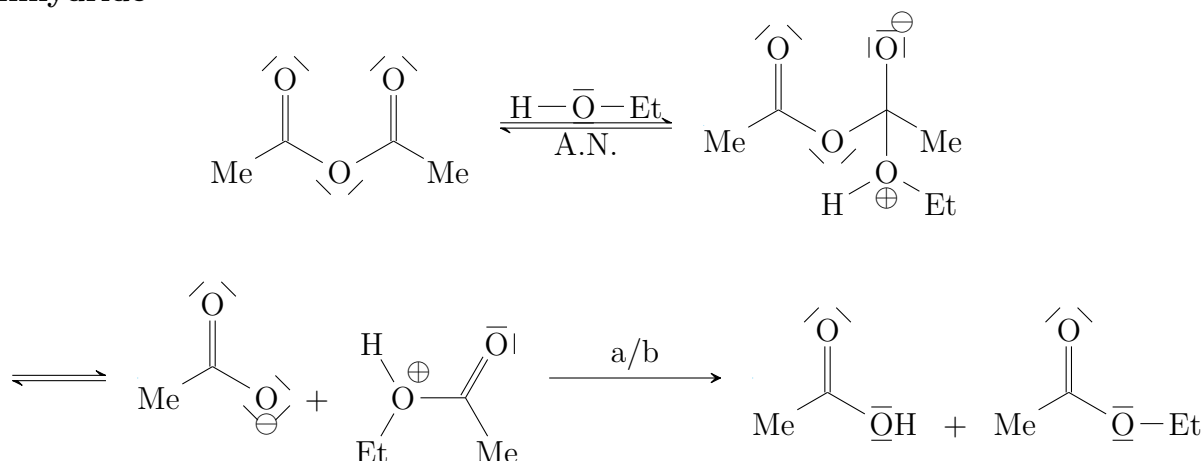
2.3.3 Ester

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

Chlorure d'acyle



Anhydride



Chapitre 3

Alcènes

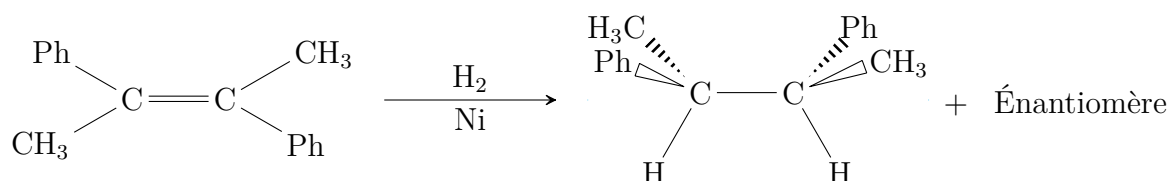
3.1 Hydrogénation

3.1.1 Hydrogénation catalytique des alcènes

Bilan : Alcène + H₂ → Alcane

Catalyse : Nickel

Stereochimie : Addition syn des deux H



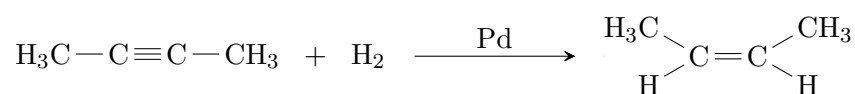
Catalyse hétérogène en plusieurs étapes dans le Nickel

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

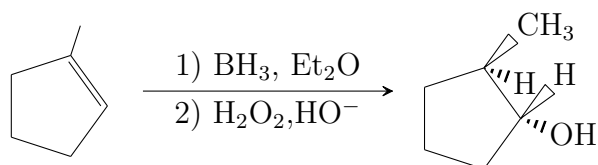
Conduit à un « trialkylborane » où le B se fixe sur le **C** le **moins encombré**



3.2.2 Oxydation des alkylboranes

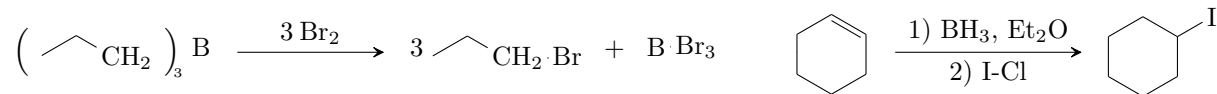
Traitement oxydant des alkylboranes par H_2O_2 en solution basique \rightarrow **alcool**

3.2.3 Bilan de l'hydroboration



3.2.4 Halogenation

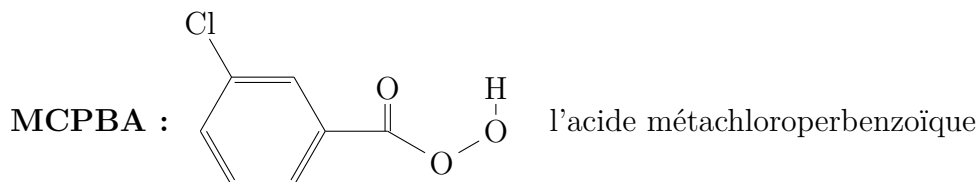
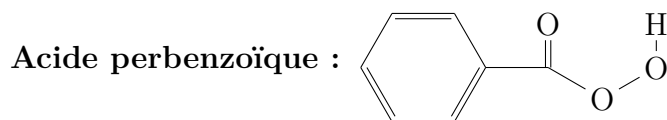
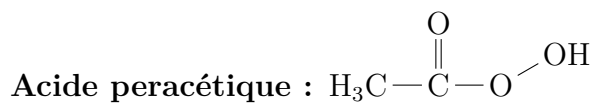
Attaque d'un di-halogène ou du chlorure d'iode sur le un trialkylborane



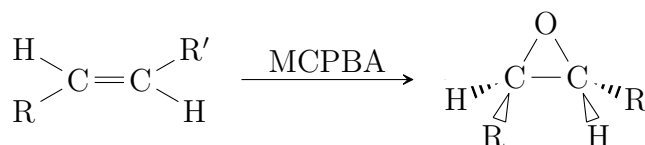
3.3 Epoxydation

3.3.1 Formation de l'époxyde

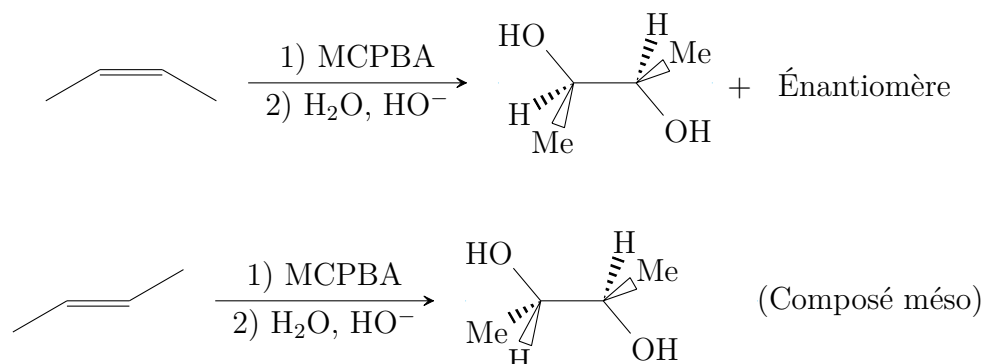
Réaction entre un alcène et un **peracide**. Les acides les plus utilisés sont :



C'est une réaction **stéréospécifique** :

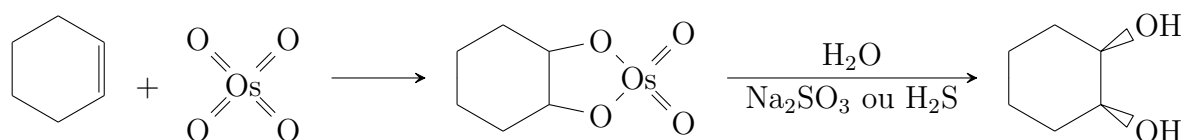


3.3.2 Hydrolyse

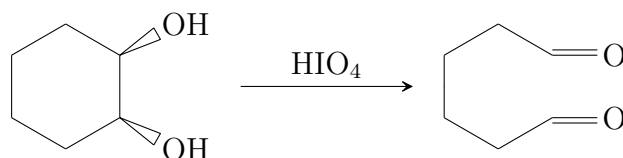


3.4 Synhydroxylation

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 Halogénéation

★ **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

★ **Mécanisme** :

4.2 Alkylation

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

Chapitre 5

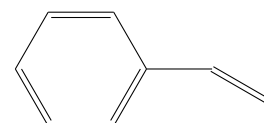
Les matériaux polymères : généralités et synthèse

5.1 Généralités

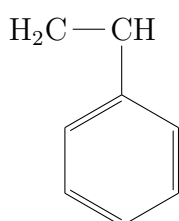
5.1.1 Structure

- 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 :


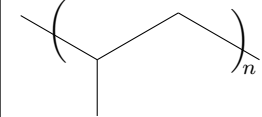
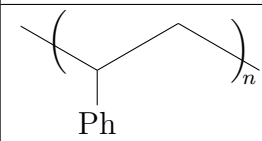
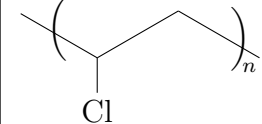


et



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

5.1.2 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

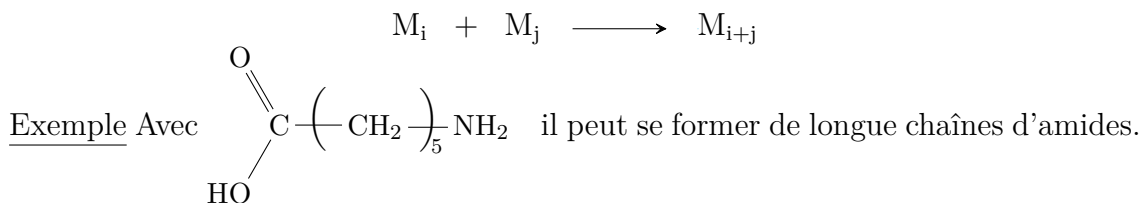
- L'immense majorité des systèmes macromoléculaires est polymoléculaire. Cela signifie qu'ils sont constitués de chaînes ayant des tailles différentes (et donc des masses molaires différentes). La polymolécularité, les propriétés et donc les applications dépendent des masses molaires et de la distribution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

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

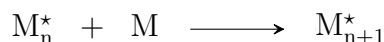
Plus la dispersion en taille des macromolécules constitutives augmente, plus I augmente. Usuellement, il est compris entre 1,05 et 30.

5.1.3 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.



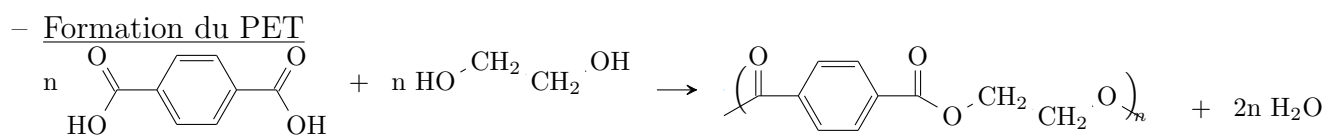
- Polymérisation en chaîne : pour ce type de polymérisation, il y a nécessité de créer un centre actif (radical, ion) par activation d'un monomère. La construction de la chaîne se réalise pas à pas



5.2 Polymérisation par étapes

5.2.1 Exemples

– Formation du PET



Deuxième partie

Chimie Générale

Chapitre 6

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 :

$$n_1 \cdot \frac{\partial X}{\partial n_1} + \dots + n_m \cdot \frac{\partial X}{\partial n_m} = X(T, P, n_1, \dots, n_m)$$

ou encore

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

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 :

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

Chapitre 7

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 :

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

. 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 8

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 est 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 :

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

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 9

Diagramme d'Ellingham

On rappelle simplement que toutes les équations de réaction doivent être écrites avec le même nombre stoechiométrique pour le dioxygène

Chapitre 10

Théorie de HÜCKEL simple

10.1 Théorie des orbitales moléculaires

10.1.1 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

10.1.2 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 : ($E_{\text{OM}} > \max(E_{\text{OA}})$)

10.1.3 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.

10.1.4 Interactions entre deux OA

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

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

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

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 $S_{AB} = S_{BA}$

10.1.5 Equation séculaire

On part de l'équation de SCHRÖDINGER.

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

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

$$\begin{aligned} c_A \langle X_A | \mathcal{H} (X_A) \rangle + c_B \langle X_A | \mathcal{H} (X_B) \rangle &= E c_A \langle X_A | X_A \rangle + E c_B \langle X_B | X_B \rangle \\ \iff c_A H_{AA} + c_B H_{AB} &= E c_A + E c_B S \\ \iff c_A (H_{AA} - E) + c_B (H_{AB} - E S) &= 0 \end{aligned} \quad (10.1)$$

Idem avec X_B

$$c_A (H_{AB} - E S) + c_B (H_{BB} - E) = 0 \quad (10.2)$$

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

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

C'est le **déterminant séculaire**.

Interaction entre 2 OA identiques

On suppose $H_{AA} = H_{BB}$, ce qui entraîne pour le déterminant séculaire $(H_{AA} - E)^2 - (H_{AB} - E S)^2 = 0$ 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.

10.2 Théorie de HÜCKEL simple

10.2.1 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 .

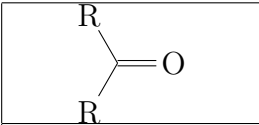
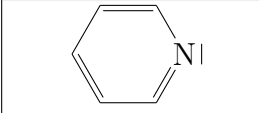
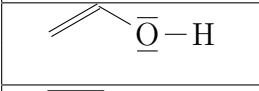
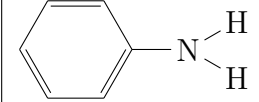
Les intégrales coulombiennes sont notées α_A et sont considérées comme des paramètres. On note pour le carbone $\alpha_C = \alpha < 0$

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 1 électron
	Azote à 1 électron

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

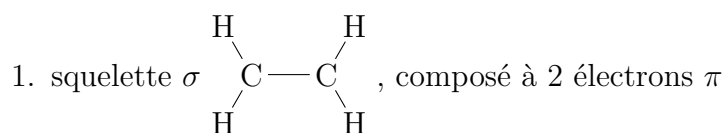
$$q_e(A) = - \sum_{\ell} n_{\ell} c_{A,\ell}^2$$

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

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

10.3 Application

10.3.1 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

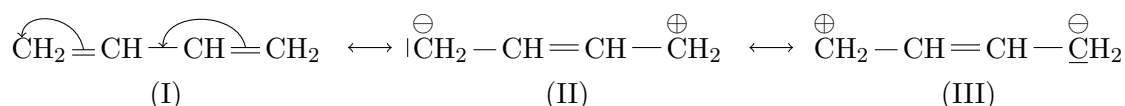
$$2\alpha - 2(\alpha + \beta) = 2\beta$$

10.3.2 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

10.3.3 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 11

Spectroscopie infrarouge et RMN

11.1 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)

11.2 Spectroscopie infrarouge

11.2.1 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.

11.2.2 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.

11.2.3 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 $\text{C}_{\text{dig}}-\text{H}$	$> 3000 \text{ cm}^{-1}$	

11.3 Résonnance magnétique nucléaire

11.3.1 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).

11.3.2 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

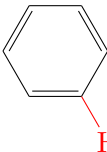
$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0}$$

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

$\begin{array}{c} R & & R \\ & \diagdown & / \\ & C = C \\ & / & \diagdown \\ R & & H \end{array}$ aura un déplacement chimique compris entre 4 et 6 ppm alors qu'un proton

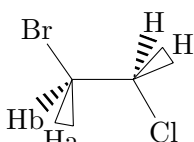
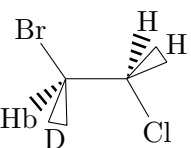
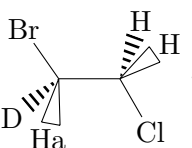
aromatique  aura un déplacement chimique compris entre 6 et 9 ppm (du au

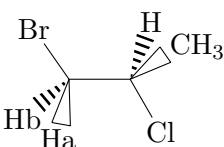
courant de cycle créé par les électrons π délocalisés sur le cycle).

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.

11.3.3 Aspect des pics

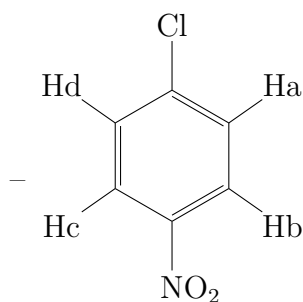
On observe une démultiplication en plusieurs pics d'un même signal du à un couplage spin-spin (interactions entre les protons étudiés et leurs voisins).

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 Hb sont magnétiquement équivalents.

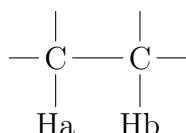


Ha et Hd sont chimiquement équivalents mais sont couplés différemment à Hb donc ils ne sont pas magnétiquement équivalents.

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 12

Théorie de HÜCKEL simple

12.1 Théorie des orbitales moléculaires

12.1.1 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

12.1.2 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' H-Cl, chaque Orbitale Moléculaire peut s'écrire $\varphi_i = c_{Hi} \cdot X_{Hi} + c_{Cli} \cdot X_{Cli}$

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 ($E_{OM} < \min(E_{OA})$) et une anti-liante : ($E_{OM} > \max(E_{OA})$)

12.1.3 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.

12.1.4 Interactions entre deux OA

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

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

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

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 $S_{AB} = S_{BA}$

12.1.5 Equation séculaire

On part de l'équation de SCHRÖDINGER.

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

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

$$\begin{aligned} c_A \langle X_A | \mathcal{H} (X_A) \rangle + c_B \langle X_A | \mathcal{H} (X_B) \rangle &= E c_A \langle X_A | X_A \rangle + E c_B \langle X_B | X_B \rangle \\ \iff c_A \cdot H_{AA} + c_B \cdot H_{AB} &= E c_A + E \cdot c_B \cdot S \\ \iff c_A (H_{AA} - E) + c_B (H_{AB} - E \cdot S) &= 0 \end{aligned} \quad (12.1)$$

Idem avec X_B

$$c_A (H_{AB} - E \cdot S) + c_B (H_{BB} - E) = 0 \quad (12.2)$$

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.

12.2 Théorie de HÜCKEL simple

12.2.1 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 .

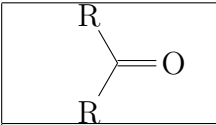
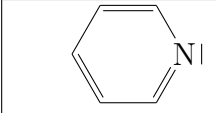
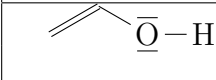
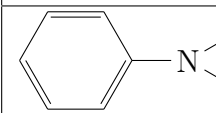
Les intégrales coulombiennes sont notées α_A et sont considérées comme des paramètres. On note pour le carbone $\alpha_C = \alpha < 0$

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 hétéroatomes apportant deux électrons au système π
- Certains hétéroatomes apportent 1 électron au système π par exemple les halogènes porté par un C insaturé, certains oxygènes et azotes et certains hétéroatomes apportent 2 électrons, les groupes alkyles et certains oxygènes et azotes

Exemple :

	Oxygène à 1 électron
	Azote à 1 électron
	Oxygène à 1 électron
	Azote à 1 électron

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

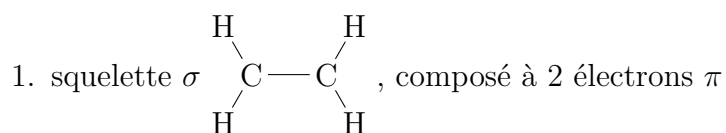
$$q_e(A) = - \sum_{\ell} n_{\ell} c_{A,\ell}^2$$

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

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

12.3 Application

12.3.1 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

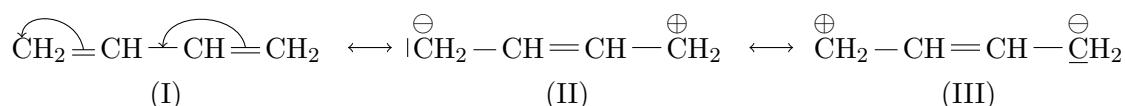
$$2\alpha - 2(\alpha + \beta) = 2\beta$$

12.3.2 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

12.3.3 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 $c_{1,1} = 0.372$

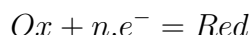
OM	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4
Energie	1.618	0.618	-0.618	-1.618
c_1	0.372	0.602	0.602	0.372
c_2	0.602	0.372	-0.372	-0.602
c_3	0.602	-0.372	-0.372	0.602
c_4	0.372	-0.602	0.602	-0.372

Chapitre 13

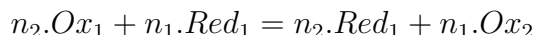
Équilibres d'Oxydoréduction

13.1 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

13.2 Pile

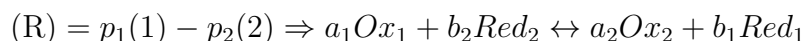
Une pile est constituée par les espèces de deux couples séparés par un dispositif permettant la migration des ions. Un conducteur électronique est un contact avec chaque couple.

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

$$\tilde{\mathcal{A}} = 0 \implies \mathcal{A} = n_p.F.E \quad (13.1)$$

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)

$$E^0 = \frac{\mathcal{A}^0}{n_p.F} = \frac{RT \ln(K^0)}{n_p.F} = V_1^0 - V_2^0 \quad (13.2)$$

– 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

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

13.3 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

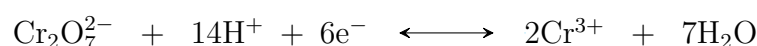
$$E = \frac{1}{nF}(\alpha\mu_{Ox} - \beta\mu_{Red})$$

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 :



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

13.4 Potentiel d'électrode

13.4.1 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

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

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

13.4.2 Définition du potentiel d'électrode

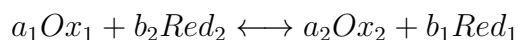
Il s'agit de la tension à vide d'une pile dont l'électrode de gauche est l'électrode standard) hydrogène celle de droite étant celle étudiée. On a donc

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

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

13.5 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 .

13.6 Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH

Chapitre 14

Electrolyse

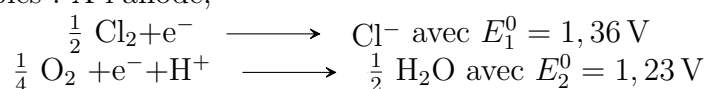
14.1 Approche thermodynamique

14.1.1 Exemple

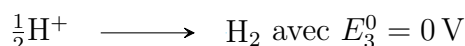
On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de H^+, Cl^- . Expérimentalement, tant que $U < U_{el}$, le courant est nul. Si $U < U_{el}$, on a un dégagement gazeux à l'électrode reliée au pôle - du générateur ($\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_{2(\text{g})}$), c'est une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

14.1.2 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)

14.1.3 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

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

14.2 Généralités sur les courbes intensité-potentiel

14.2.1 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.

14.2.2 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

14.2.3 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 :

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

14.2.4 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.

14.2.5 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 $j=0$.

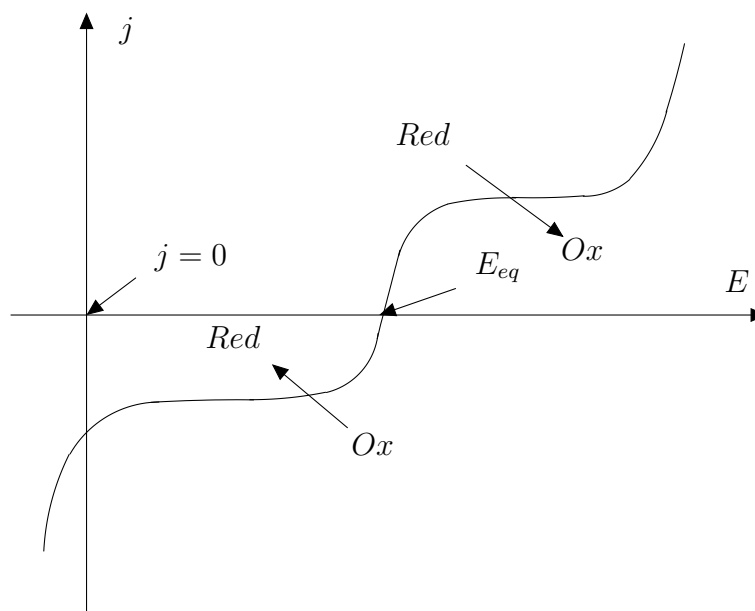


FIG 1 : Graphe caractéristique d'un système « rapide »

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.

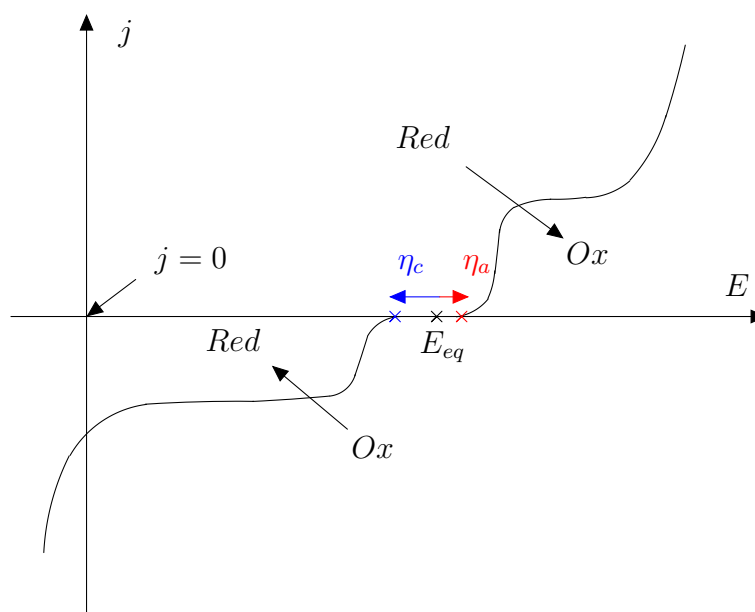


FIG 2 : Graphe caractéristique d'un système « lent »

14.2.6 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.

14.2.7 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 15

Phénomènes de corrosion

15.1 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 métalliques il se forme un film aqueux dans lequel sont dissouts certains oxydes (CO_2 , SO_2 , NO_x qui sont sources d'ions) \Leftrightarrow il y a toujours corrosion.

15.2 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)

15.2.1 Approche thermodynamique

- Fer : l'étude du diagramme E-pH avec la convention $c=10^{-6}$ mol.L⁻¹ (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 formé 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.

15.3 Corrosion différentielle

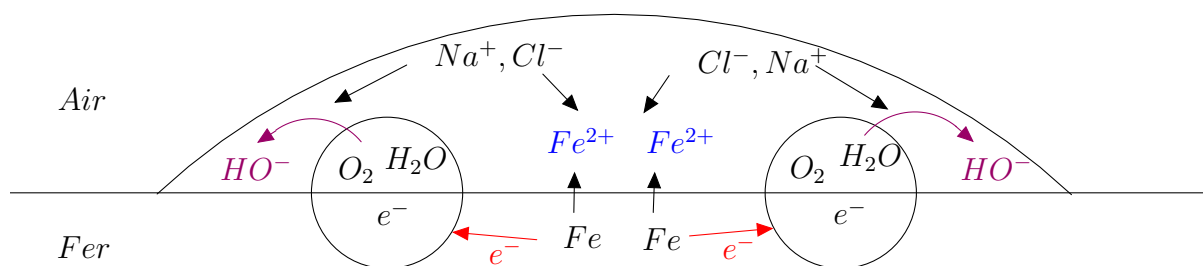
Ce phénomène est observé lorsque les systèmes ne sont pas homogènes (métal et solution). Elle est dite différentielle car elle se produit de façon différente selon les zones du métal. En effet, l'oxydation du métal et la réduction de l'agent corrosif ont lieu simultanément mais dans des zones différentes : 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

15.3.1 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).

15.4 Etude cinétique

15.4.1 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 .

15.4.2 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.

15.5 Méthode de protection contre la corrosion

15.5.1 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)

15.5.2 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.

15.6 Conclusion

Il existe d'autres 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.