

Liens vers les programmes.....	3
LC01 : Evolution de quelques propriétés atomiques à partir du modèle quantique de l'atome (<i>Autour de la classification périodique</i>).....	4
LC02 : Réactivité chimique d'une famille d'éléments (<i>Autour de la classification périodique</i>).....	7
LC03 : Utilisation d'hétéroatomes en synthèse organique (O, N, halogènes exclus) (<i>Autour de la classification périodique</i>).....	11
LC04 : Diagramme d'OM de molécules diatomiques (<i>Liaisons intramoléculaires</i>).....	15
LC05 : Applications de la méthode de Hückel (<i>Liaisons intramoléculaires</i>).....	20
LC06 : Méthode des fragmentations et applications (<i>Liaisons intramoléculaires</i>).....	24
LC07 : Interprétation et prévision des résultats expérimentaux à l'aide des orbitales frontières (<i>Liaisons intramoléculaires</i>).....	39
LC08 : Modèle du champ de ligands et applications (<i>Liaisons intramoléculaires</i>).....	40
LC09 : Le modèle du cristal ionique parfait et ses limites (<i>Phases condensées</i>).....	43
LC10 : Solides métalliques (<i>Phases condensées</i>).....	48
LC11 : Modèle des bandes (<i>Phases condensées</i>).....	54
LC12 : La liaison chimique à l'état solide ; évolution dans la classification périodique (<i>Phases condensées</i>)	59
LC13 : Forces intermoléculaires et applications (<i>Phases condensées</i>).....	62
LC14 : L'eau solvant (<i>Phases condensées</i>).....	67
LC15 : Transferts de phase (<i>Phases condensées</i>).....	70
LC16 : Utilisation du premier principe pour la détermination de grandeurs physico-chimiques (<i>Principes de la thermodynamique appliqués à la chimie</i>).....	76
LC17 : Affinité chimique. Potentiel chimique en phase condensée (<i>Principes de la thermodynamique appliqués à la chimie</i>).....	79
LC18 : L'osmose ; principe et applications (<i>Principes de la thermodynamique appliqués à la chimie</i>).....	86
LC19 : Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel (<i>Aspects cinétiques de la réactivité en chimie</i>) .	91
LC20 : Catalyse en synthèse organique (<i>Aspects cinétiques de la réactivité en chimie</i>).....	98
LC21 : Catalyse enzymatique (<i>Aspects cinétiques de la réactivité en chimie</i>).....	106
LC22 : Catalyse hétérogène (<i>Aspects cinétiques de la réactivité en chimie</i>).....	114
LC23 : Contrôle thermodynamique / Contrôle cinétique (<i>Complémentarité thermodynamique-cinétique</i>).....	116
LC24 : Optimisation d'une synthèse industrielle (<i>Complémentarité thermodynamique-cinétique</i>).....	122

LC25 : Détermination de la structure de composés organiques par des méthodes spectroscopiques (<i>Méthodes d'analyse en chimie</i>)	128
LC26 : Techniques de caractérisation de matériaux inorganiques (<i>Méthodes d'analyse en chimie</i>)	130
LC27 : Titrages (<i>Méthodes d'analyse en chimie</i>)	132
LC28 : Distillations (<i>Méthodes de séparation en chimie</i>).....	133
LC29 : Chromatographies (<i>Méthodes de séparation en chimie</i>).....	137
LC30 : Dédoublment d'un racémique (<i>Méthodes de séparation en chimie</i>).....	149
LC31 : Conversion d'énergie chimique en énergie électrique (<i>Transfert d'électrons</i>)	152
LC32 : Conversion d'énergie électrique en énergie chimique (<i>Transfert d'électrons</i>)	154
LC33 : Corrosion (<i>Transfert d'électrons</i>)	155
LC34 : Oxydation et réduction en chimie organique (<i>Transfert d'électrons</i>)	157
LC35 : Oxydo-réduction dans la matière vivante (<i>Transfert d'électrons</i>)	162
LC36 : Construction du squelette carboné en chimie organique (<i>Chimie moléculaire</i>).....	165
LC37 : Aménagement fonctionnel en chimie organique (<i>Chimie moléculaire</i>).....	168
LC38 : Synthèse totale et analyse rétrosynthétique (<i>Chimie moléculaire</i>).....	176
LC39 : Utilisation de groupes protecteurs en stratégie de synthèse (<i>Chimie moléculaire</i>).....	179
LC40 : Régiosélectivité (<i>Chimie moléculaire</i>).....	183
LC41 : Stéréosélectivité (<i>Chimie moléculaire</i>)	190
LC42 : Propriétés des complexes de métaux de transition (<i>Chimie moléculaire</i>).....	193
LC43 : L'élément fer dans la matière vivante (<i>Chimie moléculaire</i>).....	202
LC44 : Activation moléculaire par absorption de photons ; exemples et applications (<i>Chimie moléculaire</i>).....	203
LC45 : Synthèses de macromolécules (<i>Chimie macromoléculaire</i>)	208
LC46 : Caractérisation de macromolécules (<i>Chimie macromoléculaire</i>)	215
LC47 : Relations structure-propriétés des macromolécules (<i>Chimie macromoléculaire</i>).....	220

Liens vers les programmes

[PCSI – Chimie](#)

[PC – Chimie](#)

[BCPST – 1^{ère} année](#)

[BCPST – 2^{ème} année](#)

LC01 : Evolution de quelques propriétés atomiques à partir du modèle quantique de l'atome (Autour de la classification périodique)

● Sources

- René DIDIER

Chapitre 3 : « l'atome polyélectronique », et chapitre 4 : « Classification périodique des éléments »

- Structure électronique des molécules – Yves Jean et François Volatron

Excellent pour la leçon dans sa globalité, partie « évolution des propriétés atomiques », page 58, puis « relations avec les propriétés expérimentales » page 62

- Shriver Atkins

Bon schéma sur la périodicité du volume molaire en fonction de Z, figure 1-3, page 9.

Bon tableau de rayon ioniques tableau 1-5, page 25.

Première et deuxième ionisation tableau 1-6, page 27

Tableau affinité électronique 1-7 page 29

Tableau électronégativité de Pauling 1-8 page 31

- Prépas sciences CHIMIE – PCSI

Page 95, principe de Pauli, règle de Kechkowski, de Hung etc. Page 96 : conséquences sur les propriétés des atomes. Les familles dans le tableau périodique, l'électronégativité (échelle de Pauling, caractère oxydant ou réducteur, nombre de charge effectif, rayon atomique, rayon ionique.

Il y a une série d'exercices vraiment bien faits

- Principles of modern chemistry – Oxtoby, Gillis, Campion

Très bonne partie sur la structure électronique et le tableau périodique, pages 189 à 205

- Comprendre et approfondir la chimie, 2, Atomistique et structure de la matière – Roger Barlet

Très bon pour tous les exemples expérimentaux

● Proposition de plan

- Niveau L1
- Prérequis
- Modèle quantique de l'atome

- Contexte

Programme d'atomistique

Fondamental pour l'introduction à la chimie

Expliquer pourquoi c'est important d'avoir un tableau périodique

- Introduction

Mentionner la périodicité

Historique de la théorie sur l'atome et sur quelques propriétés déjà observées à l'époque

Et l'intérêt en chimie (Lewis ?)

On cherche à rationaliser les propriétés des atomes, par le modèle quantique de l'atome, en construisant le tableau

I) Le tableau périodique

1) Historique

René Didier, chapitre 4

En mettant en jeu différentes méthodes d'analyse, les chimistes du milieu du 19^e siècle avaient pu isoler une soixantaine d'éléments.

Les chimistes ont essayé de classer ces éléments par masse molaire atomique croissante de façon à faire apparaître dans un tableau, les similitudes entre propriétés de familles d'éléments.

En 1869, on connaissait 63 éléments, et Mendeleïev a classé ces éléments dans un tableau à 8 colonnes de façon à trouver dans une même colonne, les éléments ayant des propriétés voisines. Le mérite de Mendeleïev fut de prédire les propriétés d'éléments inconnus à ce moment comme le Gallium, découvert quelques années plus tard.

Notons que la découverte des gaz nobles permit d'introduire une nouvelle colonne.

Purement empirique

2) Construction

Structure électronique des atomes (pauli, hund, klechkowski)

René Didier chapitre 4, « la classification actuelle »

Description de la construction du tableau

Construire le tableau, montrer les électrons de cœur et de valence

Ne parler QUE de la structure électronique

II) Evolution des propriétés atomiques

Systématiquement relier les propriétés présentées au modèle quantique de l'atome en revenant à l'évolution dans le tableau à chaque fois.

1) Energie d'ionisation

Selon une ligne, selon une période

Donne les exceptions, et permet de traiter le caractère particulier des lanthanides

Théorème de Koopmans ?

Spectroscopie photoélectronique

2) Rayon covalent (rayon ionique ?)

Selon une ligne, selon une période (ou autres rayons, choisir le plus sourcé)

3) Electronégativité, Affinité électronique

Selon une ligne, selon une période (Mulliken et Pauling). Conséquences sur les énergies des orbitales ?

Exemple : **nombre d'oxydations minimum et maximum (azote, chlore, soufre)**

Shriver Atkins

Attention aux exceptions

- Conclusion et ouverture

Retour sur Mendeleïev

Problème des éléments plus lourds, il y a trop de paramètres à prendre en compte

Liaison covalente : somme des EN forte, mais Δ faible

Liaison ionique : ΔEN forte

Liaison métallique somme des EN forte mais Δ faible → molécules

LC02 : Réactivité chimique d'une famille d'éléments

(Autour de la classification périodique)

● Sources

- Shriver Atkins

Chapitre « halogènes et gaz rare », **page 407**

- Wikipédia page Halogènes
- Introduction à la chimie quantique – Nguyen Trong Anh

Pour la HSAB

● Proposition de plan

- Niveau L2
- Prérequis
 - Théorie du champ cristallin, série spectrochimique
 - Diagramme d'orbitales moléculaires
- Contexte
- Introduction

Les halogènes

Tous diatomiques

Le fluor forme des liaisons avec tous les autres éléments du tableau à l'exception de l'hélium et du xénon.

L'astate appartient au groupe des halogènes, mais pas à la famille des halogènes, car il est plutôt métalloïdes

« Halogène » signifie « engendrer », référence à leur grande réactivité avec les métaux.

Le plus souvent on les trouve sous forme de sels : NaCl, KBr, CaF₂, etc... mais aussi sous forme X-X, ou dans des molécules biologiques comme l'iode dans les hormones thyroïdiennes.

I) Evolutions des propriétés

1) Orbitalaires

Structure électronique : ns^2np^5 → degré d'oxydation courant : -1 = halogénures

Diagramme d'orbitales moléculaires Shriver Atkins page 409, de X-X

On rencontre également +1 (ClO⁻)

F₂ presque incolore, Cl₂ jaunâtre, Br₂ rouge-brun, I₂ violet = lambda augmente, écart entre HO et BV diminue plus on descend dans le tableau.

Commentaire sur la liaison X-X ? le fait que l'écart augmente veut dire que la π* augmente en énergie énergies de liaisons dans le tableau

Énergies de liaison (kJ/mol)

X	X ₂	HX	BX ₃	AlX ₃	CX ₄
F	159	574	645	582	456
Cl	243	428	444	427	327
Br	193	363	368	360	272
I	151	294	272	285	239

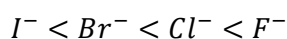
Source : Wikipédia

Montrer que le Fluor est une exception.

Comparaison : H-H : 436 kJ/mol

La rapidité de nombreuses réactions du fluor avec les autres éléments est due en partie à la faible barrière cinétique due à la faiblesse de la liaison F-F.

Série spectrochimique :



Couleurs de complexes

Ils sont π donateurs

Schéma orbitalaire de la donation des électrons

2) Taille et électronégativité

Rayons ioniques, commentaires sur la conséquence sur les électrons ?

Dire que Cl, Br et I cristallisent tous dans un cristal de même symétrie, comparer les différents paramètres de maille ?

Echelle de Pauling et de Mulliken, avec image d'un tableau périodique

Discuter des cristaux NaCl etc ?

Théorie HSAB

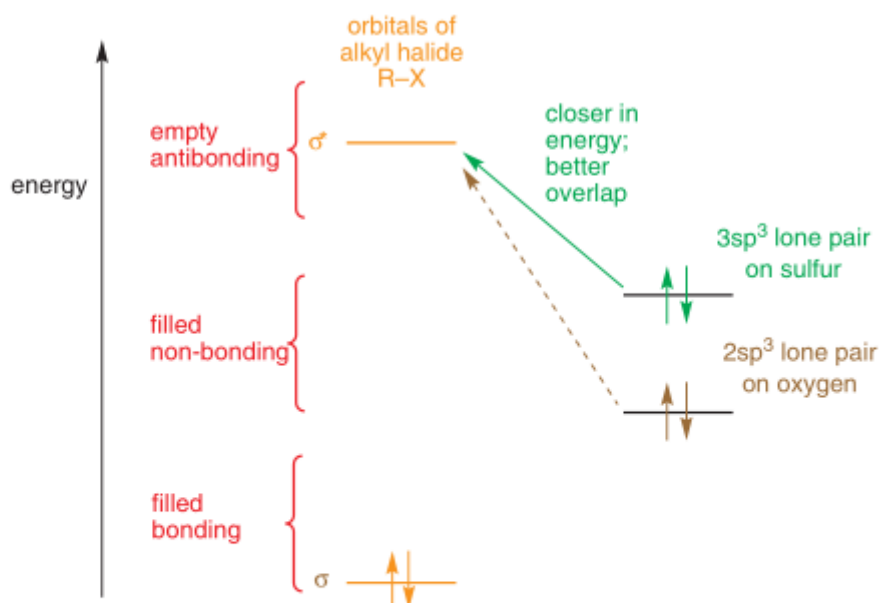
II) Réactivité

1) Halogénures d'hydrogènes

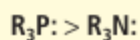
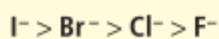
Couples HX/X⁻, HF = acides faibles

2) Nucléophilie des halogénures

SN1, SN2 etc, HSAB : clayden page ~356



• Typically, nucleophilic power towards saturated carbon goes like this:



Source : Organic Chemistry, second edition, Clayden, page 356

3) Caractère de groupe partant

Article <https://fr.wikipedia.org/wiki/Nucl%C3%A9ofuge>

4) Propriétés oxydantes

- Potentiels des couples redox

Tableau de valeurs + diagrammes potentiel-pH, comparer avec ceux des métaux ?

Origines des valeurs d'un point de vue thermo

Le fluor peut être manipulé en contenant métallique à cause d'une couche passivante qui se forme rapidement

- Méthodes d'obtention en industrie

F2 et Cl2 électrolyse

Br2 à partir d'une saumure de Br⁻ : oxydation par le dichlore

Eau de Javel ? page 425 Shriver Atkins

- Conclusion et ouverture

LC03 : Utilisation d'hétéroatomes en synthèse organique (O, N, halogènes exclus)

(Autour de la classification périodique)

● Sources

- Rabasso T2
- Clayden *Chime organique*
- OCP *Synthèse organique : les rôles du bore et du silicium*
- Beta-silicon effect Wikipedia
- Johnson–Corey–Chaykovsky reaction Wikipedia
- Carey Sundberg ?

● Proposition de plan

- Niveau : L3
- Prérequis
 - Electronégativité, polarité
 - Effets inductifs et mésomères
 - SEAr
 - Introduction à la chimie organométallique
- Introduction

Je place cette leçon dans un contexte de 3^{ème} année de licence où les élèves sont familiarisés avec la chimie organique dite "classique". Dans leur cursus, ils ont vu les notions d'électronégativité et de polarisation ainsi que les effets inductifs et mésomères. Ils maîtrisent les réactions de SEAr. Pour ce qui concerne la chimie organométallique, une introduction leur a été faite pour voir les notions d'addition oxydante, d'élimination réductrice, d'insertion et de transmétallation

Ce contexte va permettre d'aller piocher et de revoir des réactions abordées depuis le début de ce cycle.

L'hétéroatome est atome appartenant à un autre élément que le carbone ou l'hydrogène dans un composé organique. Un hétéroatome va donc permettre d'apporter des propriétés nucléophile/électrophile ou oxydante/réductrice à une chaîne carbonée.

I) Stabilisation des charges

1) Charge positive en β

OCP p49 et Wikipedia

Polarisation de la liaison Si-C

Stabilisation : hyperconjugaison spéciale, recouvrement orbitalaire entre σ de la C-Si et p du carbocation (dans le même plan)

Rabasso p 103

-En position benzylique

-Sur le cycle aromatique

=> obtention de composés non obtenus par SEAr classique : composé métadibromé

composé métadisilylés obtenus par réaction du composé orthodisilylés (migration de SiMe_3^+ facile) lui même obtenu ????

2) Charge négative en α

Silicium, soufre et phosphore stabilisent les charges négatives en alpha, les protons aux pieds de ces atomes sont donc acides

Cette propriétés permet d'obtenir les ylures = espèces ayant une charge positive et une charge négative sur des atomes voisins

Clayden p665 et Rabasso p74

Préparation des ylures de soufre et réaction sur les dérivés carbonylés => époxydation sélective Corey-Chaykovsky

Rabasso p26

Préparation des ylures de phosphonium

Utilisation pour allonger une chaîne carboné grâce à la réaction de Wittig

II) Allongement de la chaîne carbonée

1) Réaction de Wittig

Rabasso p36

Clayden p237-689

Réaction guidée par affinité de P avec O : liaison P=O une des doubles liaisons les plus fortes

Possibilité moins classique : transformation de E en Z (Carey Sundberg)

2) Umpolung

Clayden p662 et Rabasso p78

Propriété du soufre qui rend acide les H en alpha permet de réaliser une inversion de polarité : stabilisation de la charge moins en alpha (mécanisme par ajout d'un dithiol)

Changement de polarité permet d'allonger la chaîne carbonée par SN

un aldéhyde peut devenir une cétone (exemple de réaction)

Inconvénient : sel de mercure pour précipiter un sulfure de mercure

3) Réactions de couplage croisé

Clayden p1082-1089

Le couplage croisé est une réaction entre un réactif organométallique et un composé halogéné, cette réaction se fait sur un catalyseur au Pd

Cycle cata projeté et commenté (cycle général du couplage)

Couplages nommés selon les partenaires organométalliques :

-Stille : utilisation de Stannanes Rabasso p174

-Suzuki : acide boronique, le plus utilisé Rabasso p158

-Hiyama : méthode "verte", utilisation du Si Rabasso 128

Mais liaison C-Si moins polarisée que C-Sn ou C-B donc couplage plus difficile il faut utiliser des composés silylés activés (exemples)

Compte tenu des différents états d'oxydation de certains hétéroatomes, ils sont beaucoup utilisés dans les réactions d'oxydation

III) Oxydation

1) Oxydation avec le DMSO

Rabasso p69 et Clayden p545, p667-668

Oxydation de Swern : DMSO activé par chlorure d'oxalyle (S passe de no IV à no II)

Avantages : conditions douces et arrêt à l'aldéhyde et SMe_2 gazeux

Inconvénients : réactifs toxiques et dégagement de CO + SMe_2 odeur nauséabonde (barboter dans solution oxydante)

Mieux que réactif de Sarret : résidus chromés

2) Elimination de sulfoxydes

Rabasso p86 et Clayden p685

Sulfoxydes utilisés pour préparer sélectivement les alcènes

Sulfoxydes voisins de groupements électroattracteurs ou conjugués sont instables au chauffage => élimination

Élimination encore plus facile avec selenium

Groupe PhSe introduit par ajout de PhSeCl à $-78^\circ C$ en présence de LDA et oxydé en selenoxyde avec mCPBA à $0^\circ C$

Sélénioxyde rarement isolé, la β élimination très rapide à $T^\circ amb$

Mais toxique, on peut contourner la toxicité du PhSeCl grâce à un réactif supporté, sous produit supporté reste solide, le chimiste non exposé à la vapeur du réactif et pas d'extraction nécessaire, juste filtration

- Conclusion

Nous avons vu qqes utilisations des hétéroatomes en synthèses organique. Pour continuer sur cette voie, de nouvelles techniques sont de plus en plus développées en vue de la chimie verte, indium permettant d'opérer dans l'eau ou la chimie des métallocènes.

LC04 : Diagramme d'OM de molécules diatomiques (Liaisons intramoléculaires)

• Sources

- Jean - Volatron *Structure électronique des molécules T1 (+++)*
- Paul Arnaud *Chimie Physique*
- Fosset *Tout en un Chimie PC-PC**
- Hiberty - Trong Anh *Introduction à la chimie quantique*
- Casalot-Durupthy *Chimie inorganique*
- Jean - Volatron *Orbitales moléculaires en chimie*

• Proposition de plan

- Niveau : L2

(Permet d'éviter l'introduction des groupes de symétrie)

- Prérequis
- Résolution de l'équation de Schrödinger pour les hydrogénoïdes (Approximation de Born Oppenheimer et orbitales connues)
- Densité de présence
- Notation bra, ket
- Intro pédagogique

Plusieurs faits non expliqués par le modèle de Lewis comme l'existence de H_2^+ et le paramagnétisme de O_2 . Le modèle quantique complète le modèle de Lewis en introduisant le recouvrement des OA pour former des OM. On s'intéresse donc à la construction du diagramme d'OM de molécules diatomiques pour expliquer ces faits.

I) Modèle quantique de la liaison

1) Equation de Schrödinger

$$\Psi \text{ solution de l'équation: } \hat{H}\Psi = E\Psi$$

Pour molécule à N noyaux et n électrons :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

\hat{T}_N énergie cinétique des N noyaux

\hat{T}_e énergie cinétique des n électrons

\hat{V}_{NN} énergie potentielle entre noyaux

\hat{V}_{ee} énergie potentielle entre électrons

\widehat{V}_{Ne} énergie potentielle entre électrons et noyaux

=> résolution très complexe

Simplification par approximation

2) Approximations

Jean Volatron p73-75

- Approximation de Born Oppenheimer, recherche de la fonction électronique ϕ_{el}
- Approximation orbitalaire, fonction électronique écrite sous la forme de fonctions monoélectroniques (électrons considérés comme indépendants)

$$\phi_{el}(e_1, e_2, \dots, e_n) = \varphi_1(e_1) * \varphi_2(e_2) * \dots * \varphi_n(e_n)$$

φ fonction monoélectronique = OM du système

On peut retrouver la fonction électronique totale par le déterminant de Slater prenant en compte l'indiscernabilité des électrons et le principe d'asymétrie

- Approximation LCAO : les OM peuvent s'écrire comme une combinaison linéaire d'OA

$$\varphi_i = \sum_j c_{ij} * \chi_j \text{ avec } c_{ij} \text{ coefficients des OA } \chi_j$$

3) Interaction de deux OA identiques

Hiberty p27-28

Résolution la plus simple H_2^+ 2 noyaux et 1 électron

Hamiltonien électronique en unité atomique : $\widehat{H}_e = -\frac{1}{2}\Delta_e - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$

Schéma 2 noyaux et 1 électron pour indiquer r_a et r_b

Chaque H apporte une orbitale atomique : 1s

Autant d'OM que d'OA => 2 OM de la forme :

$$\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$$

But : déterminer c_1 et c_2 pour connaître la forme relative des OM

Utilisation du théorème variationnel : l'énergie de la fonction d'essai est forcément supérieur à celle de la fonction d'onde, on cherche les coefficients qui permettent d'obtenir la plus basse énergie pour se rapprocher au maximum de la fonction exacte.

$$\widehat{H}\varphi = E\varphi$$

$$\langle \varphi | \widehat{H} | \varphi \rangle = \langle \varphi | E | \varphi \rangle$$

$$\langle \varphi | \widehat{H} | \varphi \rangle = E \langle \varphi | \varphi \rangle$$

$$E = \frac{\langle \varphi | \widehat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}$$

$$E = \frac{\langle c_1\chi_1 + c_2\chi_2 | \widehat{H} | c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \rangle}{\langle c_1\chi_1 + c_2\chi_2 | c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \rangle}$$

Intégrale coulombienne : $H_{ii} = \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_i \rangle < 0$

Pour 2 atomes identiques : $H_{11} = H_{22} = \alpha$ avec α énergie de l'OA (approximation)

Intégrale d'interaction : $H_{ij} = \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle < 0$

Pour 2 atomes identiques : $H_{12} = H_{21} = \beta$

Intégrale de recouvrement : $S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = S$ avec $-1 < S_{ij} \leq +1$

avec $S_{ii} = 1$

$$E = \frac{c_1^2 \alpha + 2c_1 c_2 \beta + c_2^2 \alpha}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2}$$

E minimal si :

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 = c_1(\alpha - E) + c_2(\beta - ES)$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 = c_1(\beta - ES) + c_2(\alpha - E)$$

Déterminant séculaire :

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

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \text{ et } E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$$E_+ < \alpha \text{ et } E_- > \alpha$$

$$\Delta E_+ = \alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \frac{\alpha + \alpha S - \alpha + \beta}{1 + S} = \frac{\alpha S + \beta}{1 + S}$$

$$\Delta E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} - \alpha = \frac{\alpha - \beta - \alpha + \alpha S}{1 - S} = \frac{\alpha S - \beta}{1 - S}$$

La stabilisation ΔE_+ est inférieure à la déstabilisation ΔE_-

A chaque E_i correspond une fonction d'onde φ_i

$$c_1(\alpha - E) + c_2(\beta - ES) = 0$$

Pour $E=E_+$: $c_{+1} = c_{+2} = N_+$

$$\varphi_+ = N_+(\chi_1 + \chi_2)$$

Pour $E=E_-$: $c_{-1} = -c_{-2} = N_-$

$$\varphi_- = N_-(\chi_1 - \chi_2)$$

Condition de normalisation : $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$

On obtient :

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_1 + \chi_2)$$

$$\varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\chi_1 - \chi_2)$$

Densité de probabilité : $|\varphi_i|^2 \Rightarrow$ Graphiques (Paul Arnaud p 131 ou Fosset p461-462)

Lien avec orbitales liante et antiliante et leur énergie

Schéma Courbe de Morse/Diagramme (figure X-11 Casalot-Durupthy p118)

Diagrammes énergétiques de H_2^+ , H_2 , He_2

Calcul de l'ordre de liaison, énergie de liaison et longueur de liaison (Fosset p467)

II) Diagramme d'OM de molécules diatomiques

1) Principes de combinaison

On ne s'intéresse qu'aux OA de valence

Combinaison de 2 OA conduisent à 2 OM : une liante, une antiliante

Deux orbitales de recouvrement nul ne se combinent pas

Combinaison favorable si OA proches en énergie

Seules les orbitales de même symétrie (même comportement par rapport à des opérations de symétrie : réflexion, rotation) se combinent, elles possèdent un recouvrement $S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$ non nul

2) Recouvrements et symétries

Fosset p470-471-472

III) Molécules diatomiques homonucléaires

1) Sans interaction

Molécule O_2 : interaction faible sp, le ΔE entre s et p est trop grand pour que l'interaction change l'ordre des orbitales

O : $1s^2 2s^2 2p^4$ 3 OA de valence (2p à -14.8eV et 2s à -32.3eV)

\Rightarrow 8 OM

Construction du diagramme énergétique, remplissage des électrons, ordre de liaison = 2, calcul du spin = 1 paramagnétique

A savoir : énergies des orbitales déterminées par spectro UPS et XPS

2) Avec interaction

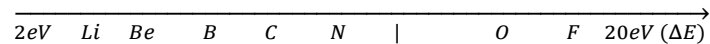
Molécule N_2 : interaction sp

N : $1s^2 2s^2 2p^3$ 3 OA de valence (2p à -13.4eV et 2s à -26eV)

=> 8 OM

Construction du diagramme énergétique sans interaction puis le modifier en ajoutant les interactions, remplissage des électrons, ordre de liaison =3, calcul du spin =0 diamagnétique

Synthèse des molécules diatomiques de la deuxième ligne :



A projeter

X_2	N(e ⁻)	configuration	P ou D	OL	E_i (kJ/mol)	D (pm)
Li ₂	2	$(1\sigma)^2$	D	1	-104	267
Be ₂	4	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2$	X	0	X	X
B ₂	6	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (\pi)^2$	P	1	-288	159
C ₂	8	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (\pi)^4$	D	2	-599	124
N ₂	10	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2 (\pi)^4$	D	3	-941	110
O ₂	12	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2 (\pi)^4 (\pi^*)^2$	P	2	-493	121
F ₂	14	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2 (\pi)^4 (\pi^*)^4$	D	1	-156	142
Ne ₂	16	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2 (\pi)^4 (\pi^*)^4 (2\sigma^*)^2$	X	0	X	X

E_i augmente quand OL augmente

d diminue quand OL augmente

Be₂ et Ne₂ n'existent pas => gaz monoatomique

- Conclusion

La théorie des OM permet d'avoir un bon aperçu au moins qualitatif des OM, les approximations sont trop strictes pour obtenir des résultats quantitatifs exacts. Pour continuer cette leçon nous pourrions voir la construction des diagrammes d'OM des molécules diatomiques hétéronucléaires. Ils existent également des techniques permettant de déterminer les OM pour des molécules plus complexes : méthode des fragments et théorie de Hückel.

LC05 : Applications de la méthode de Hückel

(Liaisons intramoléculaires)

● Sources

- Chimie quantique, de l'atome à la théorie de Huckel – VIDAL

Pour l'ensemble de la leçon, tout se trouve dedans (partie applications). La partie sur les spectres se trouve juste avant la partie applications

- Introduction à la chimie quantique – Nguyen Trong Anh

Juste pour la règle de Huckel

- Les orbitales moléculaires en chimie – Yves Jean et François Volatron

Pour les règles de Woodward Hoffmann

- Orbitales frontières, manuel pratique – Nguyen Trong Anh

Pour les calculs de molécules (faire plutôt les calculs à l'ordinateur en projetant) logiciel utilisé : **Hückel** ou **Hulis**

- Cours en poly : Méthodes de Hückel – Nicolas Chéron

Pour les rappels sur la méthode

- Rivail

Les polyènes sont mieux traités, il y a la figure avec la corrélation entre le $\Delta e_{calculé}$ et le Δe_{exp} . Il y a l'explication de pourquoi la droite ne passe pas par 0

● Proposition de plan

- Niveau L3
- Prérequis
 - Fondements de la méthode de Hückel
 - Orbitales frontières
 - Réactivité des dérivés aromatiques
- Contexte

Les étudiants ont vu l'importance des orbitales frontières en prédiction de réactivité. Ils ont aussi vu la SEar

- Introduction

La méthode de Huckel est une méthode de calcul des orbitales moléculaires π qui repose sur tout une série d'approximations. Parmi elles, on néglige les intégrales de recouvrement, qui est une très

mauvaise approximation, et cette méthode peut faire l'objet de critiques, cependant on va voir qu'elle permet une rationalisation de résultats expérimentaux. De plus la méthode est très simple à appliquer.

I) Propriétés électroniques

Prises dans le Rivail, pages 228-229

1) Indice de liaison π

Calculs pour le butadiène et le benzène, montrer la concordance avec Lewis. Commenter le fait qu'on trouve 1 et pas 2 pourtant c'est une double !

2) Règle de Hückel

Règle des $4n+2$ électrons = stable et $4n$ = instable (benzène et cyclobutadiène) (dans ICQ, Nguyen Trong Anh)

3) Charge électronique π

$$Q_i = N_i - \sum_k n_k c_{ik}^2$$

N_i = Nombre d'électrons apportés par l'atome i

k = Orbitale moléculaire

n_k = Nb d'électrons dans l'OM k

c_{ik} = Coef associé à l'atome i dans l'OM k

Permet de définir les sites d'attaque préférentielles au cours de réactions où interviennent des réactifs chargés

Calcul pour le benzaldéhyde et l'acroléine → transition réactivité

II) Réactivité chimique

1) Attaque nucléophile

- Sur un C=O

A l'aide des deux calculs précédents

Attaque nucléophile sur le C=O du benzaldéhyde ! (Vérifier Clayden ? si mélange réactionnel avec 1eq formaldéhyde, 1eq benzaldéhyde, 1 eq nucléophile dur, est-ce qu'il y a chimiosélectivité envers le benzaldéhyde ?)

- Sur le butadiène

Densité d'électrons π est la même sur tous les atomes, pourtant, attaque préférentielle en bout de chaîne → montrer le calcul avec le logiciel (utilisation des orbitales frontières)

2) Substitution électrophile aromatique

Vidal page 292 (recalculer sois même les charges car ils n'utilisent pas les mêmes paramètres)

Calculs pour le benzaldéhyde et pour l'aniline

Le benzaldéhyde a un noyau globalement positif (attracteur), il est peu sensible aux attaques électrophiles, si une attaque se produit elle se fait en méta.

L'aniline a un noyau enrichi (globalement négatif, attracteur). Le noyau est activé pour la SEar, si elle se produit, elle se fait préférentiellement en ortho para

Faire le mécanisme pour un noyau avec un groupement R, montrer les intermédiaires de wheland, montrer qu'on retrouve le même résultat prédit par huckel

3) Cycloadditions

Réaction de Diels-Alder : règles de woodward hoffmann, Jean et Volatron, page 285 (les orbitales moléculaires en chimie) : [4s+2s], [2s+2s]. supra supra etc

Diels Alder à demande inverse ?

Admettre les règles de Coulson ?

III) Spectroscopie d'absorption UV-visible

1) Utilisation d'une molécule référence

On peut utiliser l'éthylène par exemple

Diagramme d'OM de l'éthylène (π , π^*), $\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta$

Rappeler que $\beta < 0$

Permet de déterminer le β expérimentalement. On observe une transition à 170 nm, ce qui donne un β de 5,5 eV

2) Chaînes linéaires

Calculs pour le butadiène

$$\Delta E = -1,24\beta$$

En supposant que le beta est le même que pour l'éthylène, on peut calculer la transition homo-lumo

$$\lambda_{but} = 274 \text{ nm}$$

Calcul pour l'hexatriène

On fait la même chose, on trouve $\lambda_{hexa} = 386 \text{ nm}$

Expérimentalement on observe :

λ	Calculé	Expérimental
Butadiène	274	220
Hexatriène	380	270

Montrer que le résultat calculé est très mauvais

Puis projeter LC05_documents.pdf pour montrer que le modèle permet de très bien prédire les évolutions = figure 9.5 du rivail

Montrer que plus il y a de C=C conjugués, plus on tend vers le visible puis rouge.

= méthode semi quantitative

Dans le Rivail, page 227, ils donnent la valeur de $\beta = -290 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pente = $1/\beta$)

3) Composés carbonylés (ne fonctionne pas ?)

Exemple du formaldéhyde, page 271 vidal

En reprenant la valeur du beta expérimental, on retrouve une valeur très proche.

Ne pas traiter ?

- Conclusion et ouverture

Plusieurs applications ont été vue : récap

La méthode a été appliquée dans bien des domaines depuis son établissement : comme en pharmacologie. Elle est très utilisée aussi en prédiction de la réactivité en chimie organique, car elle permet des calculs à la main très rapide.

Permet de décrire la structure orbitale des solides cristallin : théorie des bandes (vérifier)

Cependant aujourd'hui pour des calculs plus rigoureux elle a largement été remplacée par des calculs par ordinateurs plus élaborés.

LC06 : Méthode des fragmentations et applications (Liaisons intramoléculaires)

• Sources

- **Les orbitales moléculaires en chimie – Yves Jean, François Volatron**

Chapitre 4, 5, 6, 7 sur la méthode des fragmentations

- **Théorie des groupes en chimie – François Volatron**

La molécule d'eau à l'aide de la fragmentation, exercice 1-5 (chapitre 1 exercice 5 avec corrigé) + comparaison avec le méthylène. Exercice page 21 et solutions page 281

Chapitre 4, partie 3 : « utilisation de la méthode de fragmentation »

- Introduction à la chimie quantique

Bonne partie aussi mais **pas utilisée**

- Cours « la méthode des orbitales fragments » - V.Fritsch

Trouvable sur google en tapant orbitales fragments Fritsch mais **pas utilisé**

- Molecular Orbitals and chemical reactions – Fleming

(**Pas utilisé**, fait doublon avec le Yves Jean et Volatron)

Bien pour vérifier les informations, mais les diagrammes sont difficiles à lire

- Molecular Quantum Mechanics – Atkins

Parfait pour revoir les définitions des approximations et les calculs détaillés. N'utilise pas les fragmentations par contre

• Proposition de plan (1)

- Niveau : L2
- Prérequis
 - Approximation LCAO
 - Théorie des groupes
 - Diagrammes de Walsh
- Contexte

Leçon de niveau L2, permet d'introduire un outil simple de détermination de diagrammes d'OM.

Les étudiants sont à l'aise avec l'établissement de diagrammes d'OM de molécules diatomiques. Et ont vu la théorie des groupes, cette leçon permet de l'appliquer

Ils ont déjà utilisé des diagrammes de Walsh pour comparer deux géométries (?)

- Introduction

Nous avons vu comment l'interaction entre deux orbitales de deux atomes voisins conduisait à la formation de deux orbitales moléculaires.

La plupart des molécules comportent plus de deux atomes, et il devient difficile de construire les diagrammes d'OM, puisqu'on se retrouve à considérer les interactions de beaucoup d'orbitales à la fois.

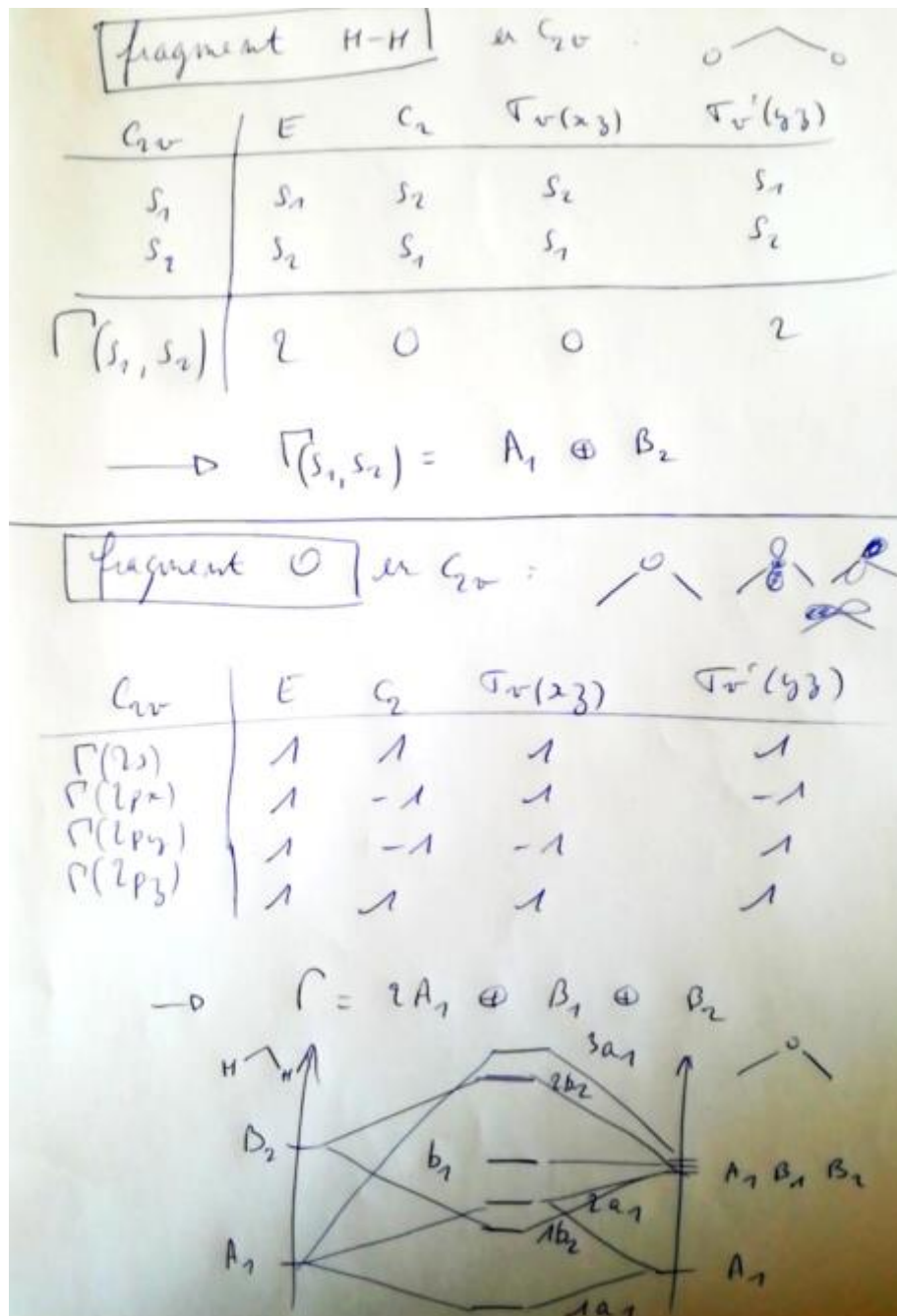
Une méthode très simple de dresser le diagramme d'OM de ce genre de molécules est la méthode des fragmentations couplée à la théorie des groupes

I) La molécule AH_2

1) La molécule d'eau

Traiter la molécule d'eau rigoureusement en théorie des groupes

Groupe C_{2v} , Fragment H-H et O



2) L'éthylène

Deux fragments CH_2

II) La géométrie

- 1) De l'éthylène
- 2) Du méthane

• Proposition de plan (2)

- Niveau : L2

- Prérequis
 - Approximation de Born Oppenheimer
 - Approximation Orbitalaire
 - LCAO
 - Diagramme d'OM de molécules diatomiques
 - Recouvrement et symétries, diagramme de corrélation
- Contexte

Leçon de niveau L2, permet d'introduire un outil simple de détermination de diagrammes d'OM. Permet de confronter simplement et rapidement le modèle de Lewis et la théorie VSEPR à l'approximation orbitalaire.

Les étudiants sont à l'aise avec l'établissement de diagrammes d'OM de molécules diatomiques.

Ils ont déjà utilisé des diagrammes de corrélation, et ont déjà utiliser des arguments de recouvrement et de symétries pour faire interagir deux orbitales ou plus.

- Introduction

Nous avons vu comment l'interaction entre deux orbitales de deux atomes voisins conduisait à la formation de deux orbitales moléculaires.

La plupart des molécules comportent plus de deux atomes, et il devient difficile de construire les diagrammes d'OM, puisqu'on se retrouve à considérer les interactions de beaucoup d'orbitales à la fois.

Une méthode très simple de dresser le diagramme d'OM de ce genre de molécules est la méthode des fragmentations que je présente ici.

I) La méthode

1) Les fondements

Lorsqu'on fait de la chimie, il est important de bien avoir en tête les différentes approximations que l'on utilise pour effectuer les calculs, et c'est d'autant plus vrai en chimie quantique, où je le rappelle, le système le plus compliqué résolu sans approximation est l'atome d'hydrogène.

- Approximation de Born Oppenheimer :

Les noyaux ayant une bien plus grande inertie que les électrons, on peut considérer que les électrons s'adaptent immédiatement au mouvement des noyaux. Cela permet de considérer que les électrons se déplacent dans le champ des noyaux immobiles. On peut aller séparer la fonction d'onde totale (noyau + électrons), en un produit de la fonction d'onde qui dépend des noyaux et de celle dépendant des électrons :

$$\Psi(r, R) = \Phi(r)X(R)$$

Dans le cadre de cette approximation, on peut alors se contenter de rechercher $X(R)$. En pratique cela permet de fixer la géométrie des noyaux, et de calculer l'énergie du système en fonction de cette géométrie.

- Approximation orbitalaire

On suppose que la fonction propre polyélectronique que l'on cherche, peut être décomposée en un produit de fonctions d'onde monoélectroniques.

$$\Phi(e_1, e_2, \dots, e_N) = \phi_1(e_1)\phi_2(e_2) \dots \phi_N(e_N)$$

Ces fonctions monoélectroniques sont appelées orbitales atomiques.

- Approximation LCAO

On considère que les orbitales moléculaires sont une combinaison linéaire d'orbitales atomiques des différents atomes qui composent la molécule.

$$\psi_i = \sum_j c_{ij} \phi_j$$

(Passer rapidement sur les approximations en étant clair)

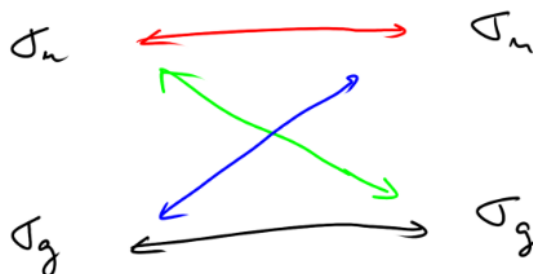
Le principe de la méthode des fragmentations est de décomposer une molécule « complexe » en deux parties plus simples, dont les OM sont supposées connues. On reconstitue alors les orbitales de la molécule entière en faisant interagir les orbitales des deux sous-systèmes.

Les fragments que l'on étudie n'ont pas besoin d'être réels, ils servent de base de calculs pour étudier les molécules qui nous intéressent

2) Le fragment H₄ plan carré

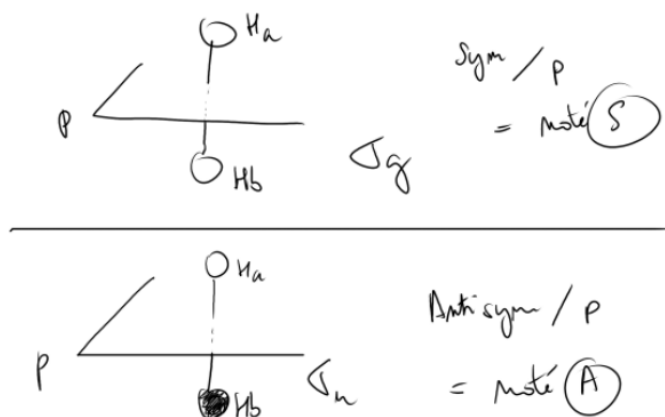
Pour construire le fragment H₄, on fait interagir 2 fragments H₂ dont on a établi le diagramme d'orbitales moléculaires précédemment.

Il faut considérer 4 interactions possibles les σ_g entre elles, les σ_u entre elles, et entre σ_g et σ_u



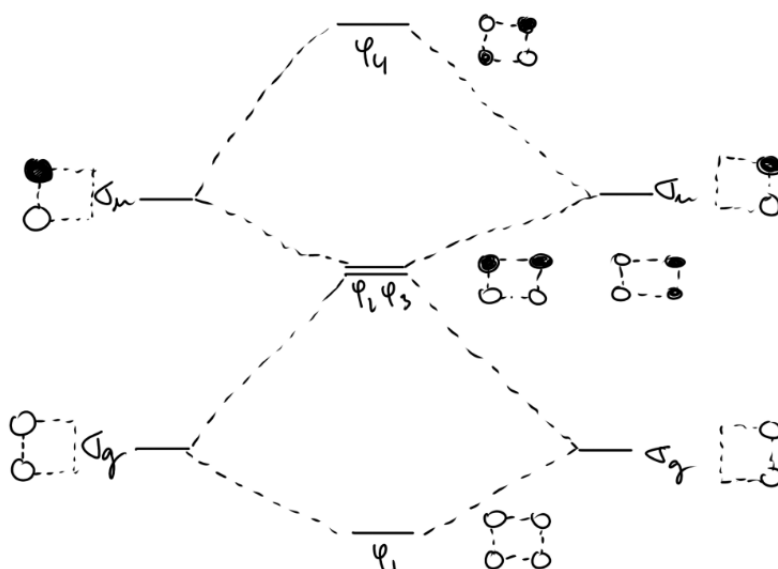
Source : Yves Jean, orbitales moléculaires en chimie, page 108

Pour étudier les interactions en utilisant la symétrie, je ne considère ici qu'un seul élément de symétrie P pour simplifier



Les σ_u interagissent donc ensemble, et les σ_g ensemble.

Attention, la géométrie ici est différente de celle dans la molécule H_2 . Les distances entre les atomes sont bien plus grandes, le recouvrement est donc plus faible (les niveaux moins éclatés)



Source : Yves Jean, les orbitales moléculaires en chimie page 111

Les orbitales ϕ_2 et ϕ_3 sont dégénérées. Le diagramme qu'on a obtenu est très précis

On peut facilement déterminer les coefficients de chaque OA dans les OM, le résultat est le même que pour la molécule d' H_2 , on avait obtenu (pour a et b, les indices des hydrogènes) :

$$\sigma_g = N_g(s_a + s_b) \text{ avec } N_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$\sigma_u = N_u(s_a - s_b) \text{ avec } N_u = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

De la même manière, on obtient pour H_4

$$\phi_1 = N_1(s_a + s_b + s_c + s_d)$$

$$\phi_2 = N_2(s_a + s_b - s_c - s_d)$$

$$\phi_3 = N_3(s_a - s_b - s_c + s_d)$$

$$\phi_4 = N_4(s_a - s_b + s_c - s_d)$$

Ne pas traiter toute la partie qui suit

En notant S, les intégrales de recouvrement de deux H directement voisins, et S', les intégrales de recouvrement de deux atomes voisins par la diagonale du carré, on a, d'après l'intégrale de normalisation :

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = 1$$

$$N_1^2 \langle s_a + s_b + s_c + s_d | s_a + s_b + s_c + s_d \rangle = 1$$

$$N_1^2(4 + 8S + 4S') = 1$$

Soit :

$$N_1 = \frac{1}{2\sqrt{1 + 2S + S'}}$$

De la même façon, pour 2, 3 et 4, on trouve :

$$N_2 = N_3 = \frac{1}{2\sqrt{1 - S'}}$$

$$N_4 = \frac{1}{2\sqrt{1 - 2S + S'}}$$

Dans le cas d'un carré de 100 pm de côté, S = 0,469 et S' = 0,263. On a alors

$$N_1 = 0,337$$

$$N_2 = N_3 = 0,582$$

$$N_4 = 0,877$$

Fin de la partie à ne pas traiter

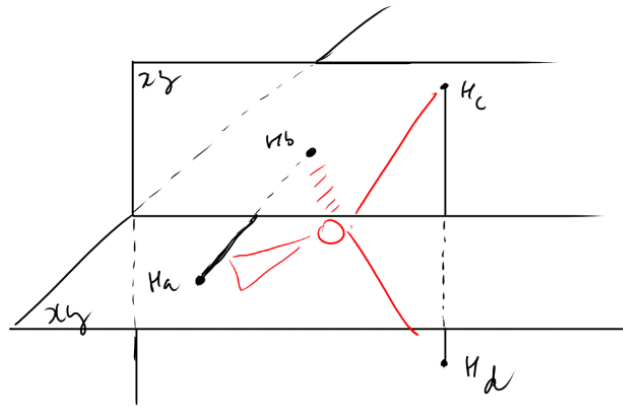
Notez que si on traite le cas du fragment H₄ rectangulaire, les orbitales ϕ_2 et ϕ_3 ne sont plus dégénérées → montrer sur le diagramme

Ce résultat est classique : diminution de la symétrie = levée de dégénérescence

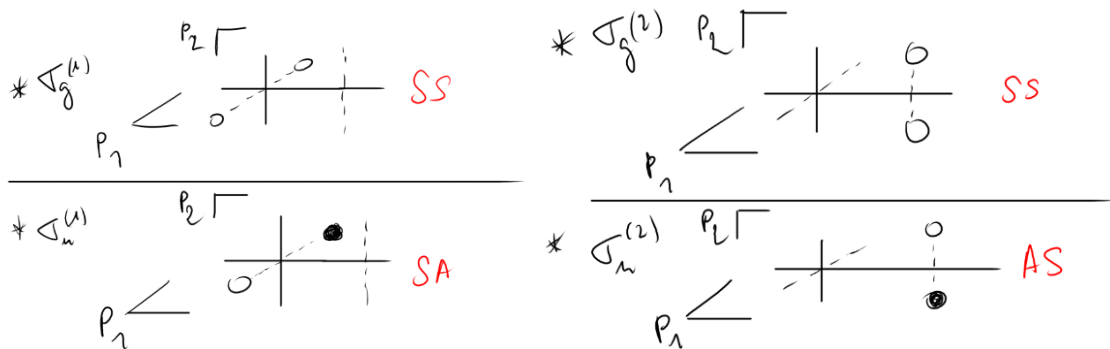
3) Le fragment H₄ tétraédrique

Intéressons-nous maintenant à un autre fragment qu'on pourra réutiliser, celui de H₄ tétraédrique. Il nous permettra de construire la molécule de CH₄

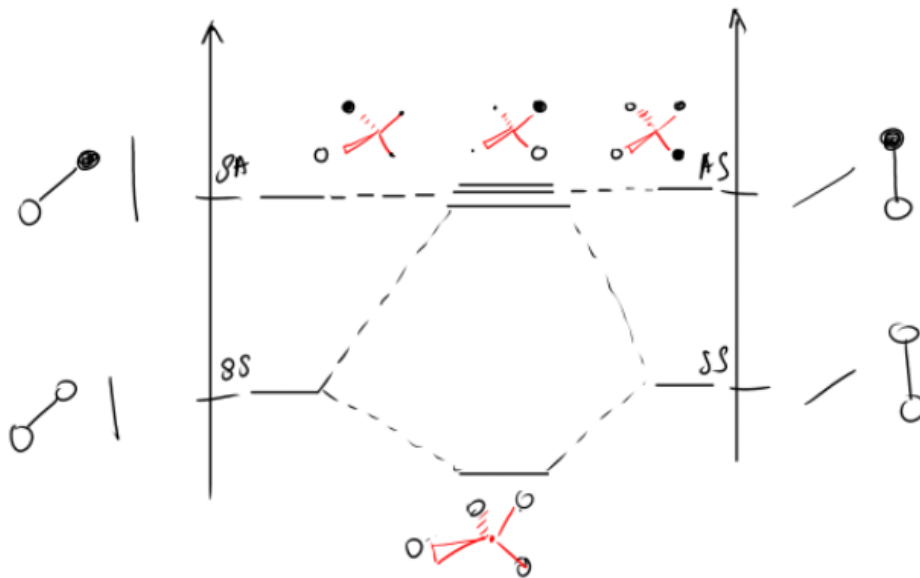
Pour décrire facilement cette géométrie, il faut adopter une bonne représentation



Utilisons directement les symétries, en faisant interagir les OM de même symétrie



En dessinant le diagramme d'OM, on fait interagir les SS entre elles. Les autres n'interagissent pas



Les orbitales ϕ_2 , ϕ_3 , et ϕ_4 sont dégénérées (vérifier par le calcul ?)

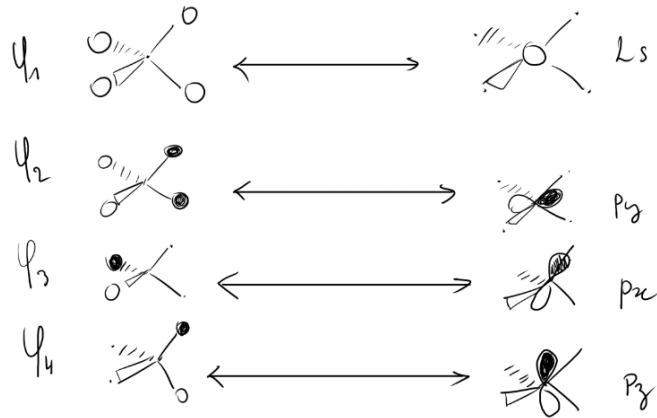
On a montré comment faire interagir deux fragments, pour en élaborer de plus gros. On va voir comment construire d'autres molécules à partir de ces fragments

II) Exemples d'applications

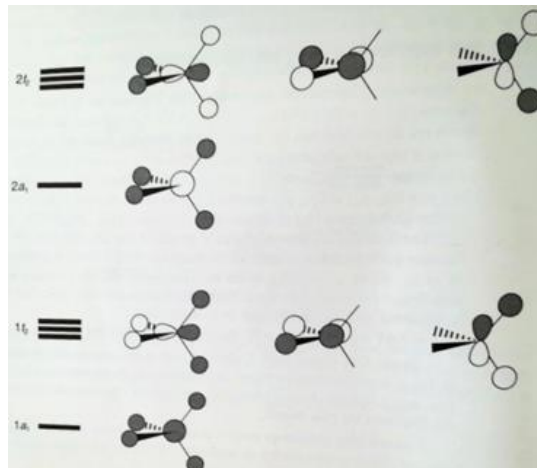
1) La molécule CH₄

Pour établir le diagramme énergétique du méthane, on utilise le fragment H₄ tétraédrique précédent, et on le fait interagir avec un atome de carbone, (configuration électronique : 1s² 2s² 2p²).

On ne considère que les orbitales de valence du carbone 2s et 2p



Projeter Yves-Jean page 148, figure 5-3, (document 1 pwp)



La notation utilisée correspond à la notation de la théorie des groupes que nous verrons plus tard

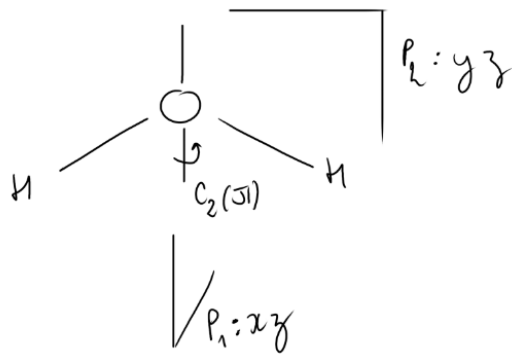
Ce modèle donne une interprétation conforme au modèle de Lewis puisque les 4 liaisons C-H sont équivalentes.

Attention cependant, les OM n'ont pas tous la même énergie, et cela est confirmé par la spectroscopie photoélectronique qui montre un $\Delta E = 10\text{eV}$ entre a_1 et t_2

2) La molécule H₂O

La molécule est coudée, nous allons utiliser la symétrie.

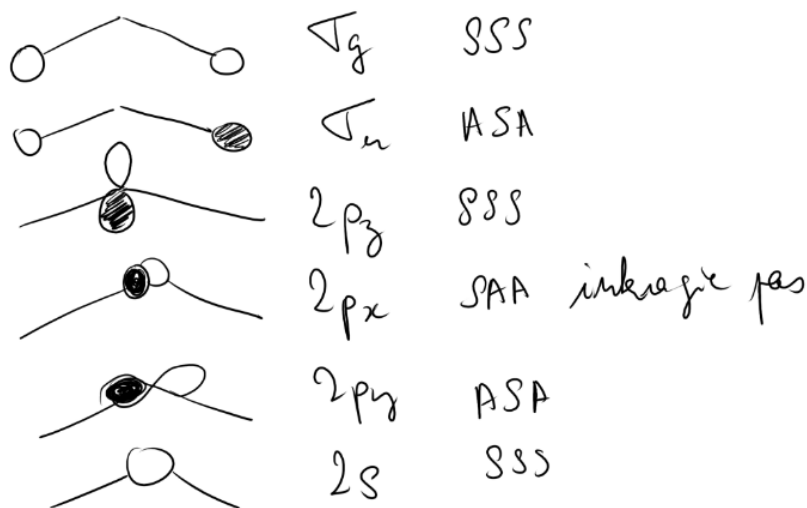
Il y a 3 éléments de symétrie :



On décrit la symétrie selon ces éléments : P_1P_2C

On construit la molécule avec 2 fragments : un fragment H-H, et l'oxygène.

Je rappelle que le fragment H-H n'est pas tout à fait H_2 , car les hydrogènes y sont beaucoup plus éloignés (les OM sont beaucoup plus proches en énergie)



Le diagramme est plus difficile à établir puisqu'on a une interaction à 3 orbitales

Projeter le diagramme Yves Jean p170 en décrivant les interactions (document 2 pwp)

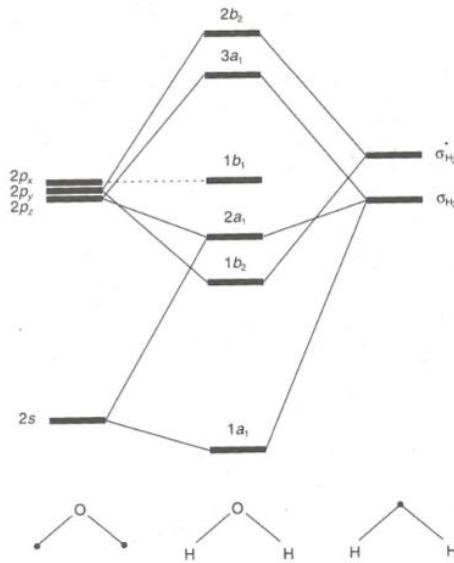
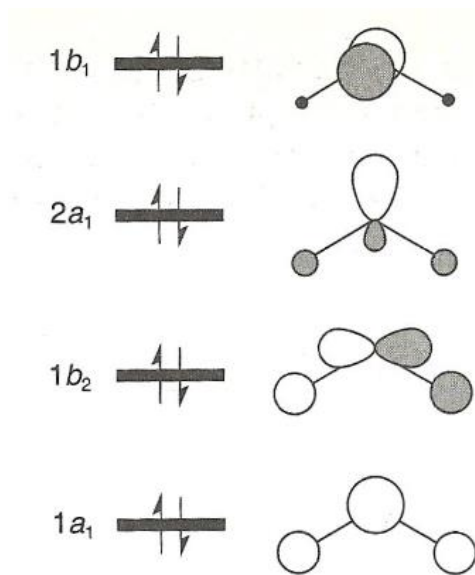


Figure 6-5 : Construction des orbitales moléculaires de H₂O.

Projeter formes des orbitales Yves Jean p173 avec les commentaires suivants (document 3 pwp)



- La a_1 est liante
- La $1b_1$ est liante
- La $2a_1$ est majoritairement non liante
- La $1b_1$ est rigoureusement liante

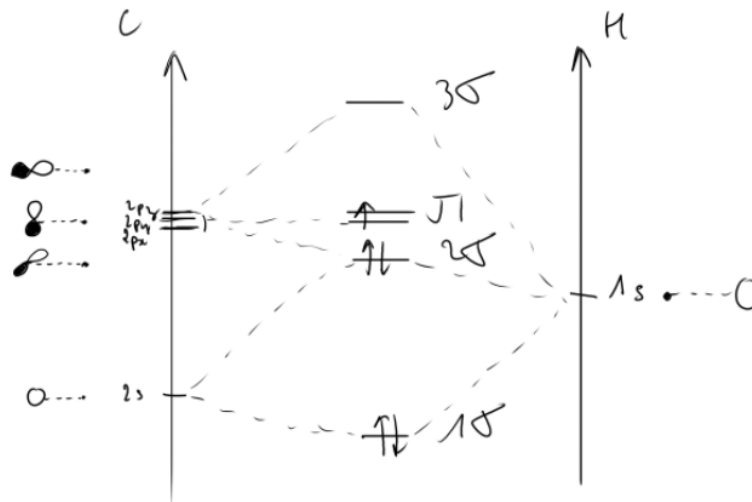
Plusieurs commentaires peuvent être faits :

- Les liaisons O-H sont très majoritairement caractérisées par les deux OM les plus basses. Il n'est pas possible d'attribuer une OM à une liaison en particulier par les deux OM sont délocalisées.
→ Les deux liaisons sont équivalentes, mais pas les OM
- La $2a_1$ peut représenter un doublet non liant
- La b_1 représente l'autre doublet

On retrouve donc la description donnée par le modèle de Lewis, cependant on voit que les doublets ne sont pas équivalents. Ce résultat est retrouvé expérimentalement par la spectroscopie électronique, qui montre un $\Delta E = 2,1eV$ entre les deux OM

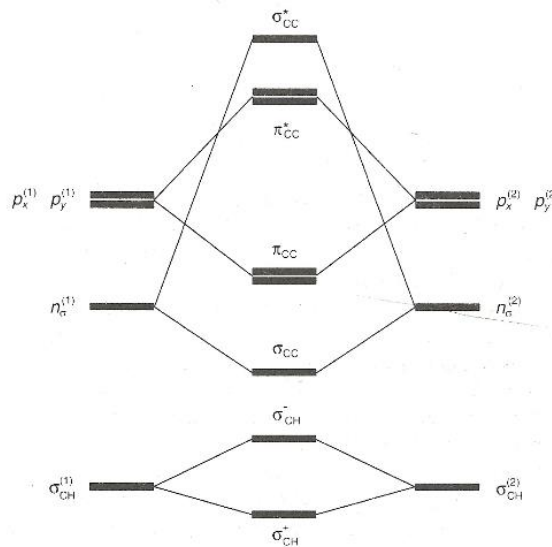
3) La molécule acétylène (ne pas traiter ?)

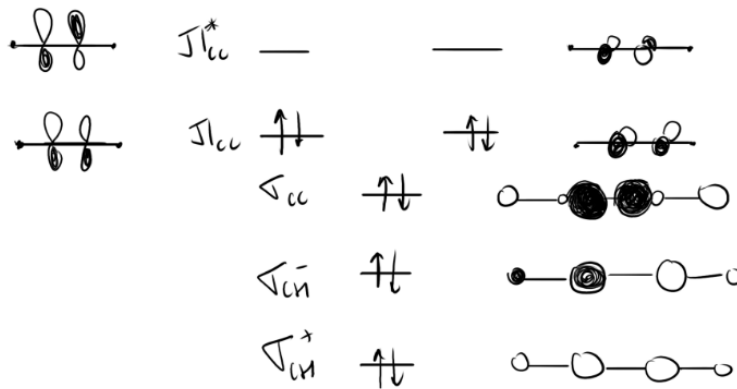
On utilise deux fragments C-H dont on doit d'abord construire le diagramme d'OM



On peut montrer que toutes les σ interagissent, cependant c'est trop compliqué à traiter, on néglige donc les interactions entre OM d'énergie différentes

Projeter Yves-Jean page 209, figure 8-1 (document 4 pwp)





Plusieurs remarques sont à faire :

- Si on regarde la liaison C=C, la somme des orbitales σ_{CH}^+ et σ_{CH}^- donne 0. Ces orbitales ne caractérisent que les liaisons C-H
- L'orbitale σ_{CC} est surtout développée entre les deux carbones, elle caractérise une liaison σ entre ces deux carbones
- Les orbitales π_{CC} caractérisent la liaison π

On a donc un résultat cohérent avec le modèle de Lewis, avec une triple liaison (liaison $\sigma\pi$) entre les deux carbones. Et les deux liaisons C-H sont équivalentes.

III) Détermination de la géométrie

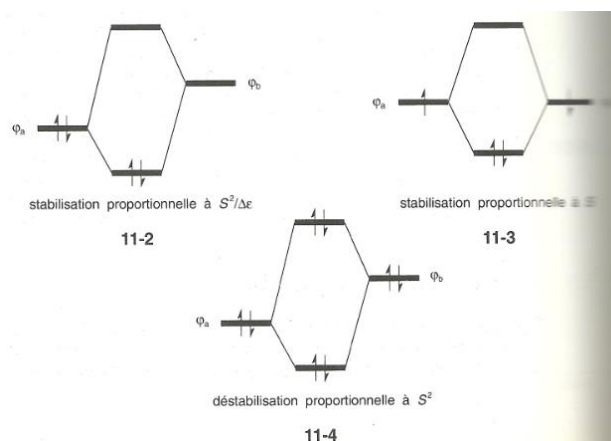
Dans tout ce qui précède, la géométrie est supposée connue, et on dresse le diagramme d'om à partir de cette géométrie

La méthode des fragments permet une étude relative de la stabilité entre 2 géométries possibles.

1) Conséquences énergétiques des interactions

On cherche à savoir si une interaction est stabilisante ou déstabilisante

Projeter Yves Jean page 260 (document 5 pwp)



- L'interaction à 2 électrons est **stabilisante**, puisqu'elle diminue l'énergie de la molécule du ΔE entre le niveau initial occupé, au niveau final occupé
- L'interaction à 4 électrons est toujours **déstabilisante**, puisque si on fait la somme des deux niveaux occupés finaux, on obtient une valeur supérieure à la somme des deux niveaux

initiaux. Cela est dû au fait que l'énergie de déstabilisation est plus grande que l'énergie de stabilisation

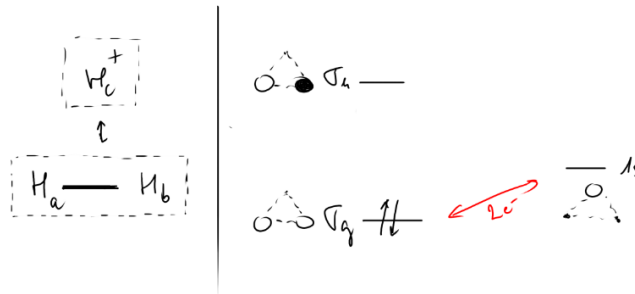
- L'interaction à 0 électrons n'a pas de conséquences énergétiques

On va utiliser cette propriété pour différencier des géométries

2) Exemple du cation H_3^+

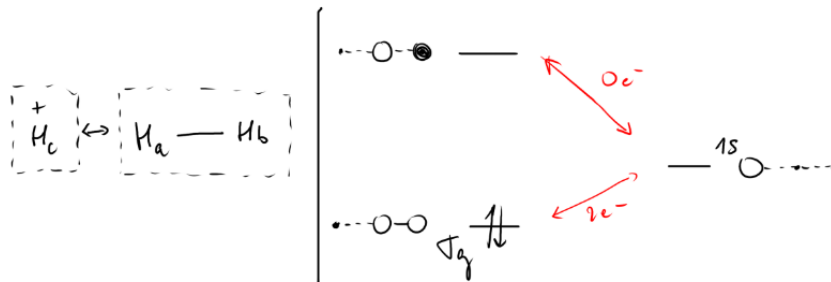
On considère deux géométries différentes : linéaire, et triangulaire, pour cela, on fait interagir le fragment $H-H$ avec le fragment H^+

- **Triangulaire**



Fait intervenir une interaction à deux électrons

- **Linéaire**



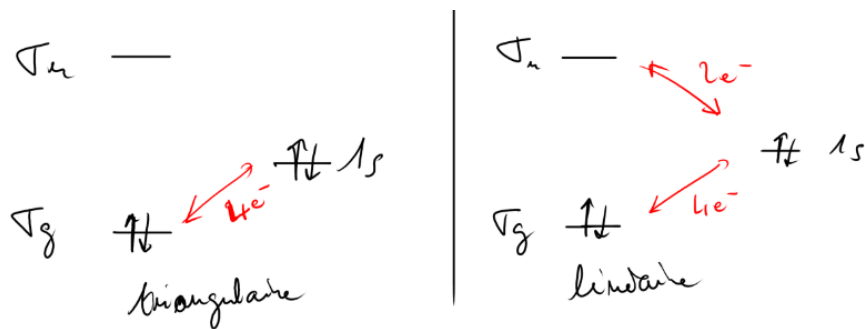
L'interaction à 0 électrons n'a pas d'influence énergétique Il ne faut donc prendre en compte que l'interaction entre la 1s et la σ_g

Cette interaction est la même dans les deux cas, Il faut donc également prendre en compte l'effet du recouvrement pour conclure.

Plus le recouvrement entre ces deux orbitales sera fort, plus l'interaction sera stabilisante. C'est donc la géométrie **triangulaire** qui est la plus stable ici.

3) Exemple de l'anion H_3^-

On opère à la même étude, en utilisant le fragment $H-H$ et le fragment H^-



On a pour les deux géométries, une interaction à 4 électrons déstabilisante. Dans le cas triangulaire, le recouvrement est le plus grand, l'interaction est donc encore plus déstabilisante.

De plus, dans la forme linéaire, on a en plus une interaction à 2 électrons stabilisante. On peut donc conclure à une stabilité plus grande de la forme **linéaire**

- Conclusion et ouverture

On a vu une méthode de détermination de diagrammes d'OM. On a vu que par les orbitales moléculaires, on retrouvait le modèle de Lewis, et qu'on expliquait même des faits expérimentaux supplémentaires.

Cela nous a permis de voir l'importance de la symétrie, ce qui ouvre la voie à l'enseignement de la théorie des groupes, une méthode plus rigoureuse et systématique pour déterminer les interactions entre orbitales.

Ce cours ouvre la voie également à l'étude des orbitales frontières et à la prédiction de la réactivité

- Documents
 - LC03_documents.pptx
 - LC03_documents.pdf

LC07 : Interprétation et prévision des résultats
expérimentaux à l'aide des orbitales frontières
(*Liaisons intramoléculaires*)

LC08 : Modèle du champ de ligands et applications (*Liaisons intramoléculaires*)

● Sources

- Shriver Atkins

La base à utiliser pour toute la leçon

- Astruc

Partie donation-rétrodonation

- Yves Jean – Orbitales moléculaires dans les complexes

Pour la partie réactivité ?

- Théorie des groupes en chimie – François Volatron

Pour tous les calculs par la théorie des groupes

- Molecular Quantum Mechanics – Atkins

Modèle du champ des ligands, la théorie est bien traitée et les figures sont bonnes (mais aucune application, et déborde sur le champ cristallin sans le mentionner)

- Chemical applications of group theory – Cotton

Pas mal aussi pour la théorie des groupes, mais plus compliqué que le volatron.

● Proposition de plan

- Niveau L3
- Prérequis
 - Méthode des fragments
 - Théorie des groupes
 - Termes spectroscopiques
- Contexte

Permet d'appliquer simplement la théorie des groupes, et le modèle des fragmentations.

- Introduction
 - Champ cristallin dans les années 30, où les ligands sont décrits comme une perturbation des orbitales d du métal sous forme d'un champ électrostatique. Le problème = pas d'informations sur la nature de la liaison M-L (entre autres)
 - 1957, article de Griffith et Orgel = théorie du champ de ligands
 - C'est une approche orbitalaire


D) Diagramme d'orbitales moléculaires

1) Interactions σ

Traiter le L_4 avec la théorie des groupes (passer la projection) puis considérer le fragment L_6 prérequis

le jury demandera les formules de réduction et projection

fragment H_4 plan carré, Volterra théorie des groupes, corrigé de l'exercice 3.2



H_4	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2C_4$	$3C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$
$\Gamma(s^4)$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

Réduction $\Gamma(s^4) = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus E_g$

Projection

$$P_{A_{1g}}(s_1) = \frac{1}{4}(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)$$

$$P_{B_{1g}}(s_1) = \frac{1}{4}(s_1 - s_2 + s_3 - s_4)$$

$$P_{E_{g1}}(s_1) = \frac{1}{2}(s_1 - s_3)$$

$$P_{E_{g2}}(s_2) = \frac{1}{2}(s_2 - s_4)$$

fragment H_6 octaédrique

H_6	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6C_3$	$8C_2$	$3C_2$	$3C_2$
$\Gamma(s^6)$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

donc $\Gamma = A_{1g} \oplus T_{1u} \oplus E_g$

~~$P_{A_{1g}}(s_1)$~~ puis projection (Molecular quantum mechanics, chapitre, théorie de champ de ligands)

- Rappels

Formule de réduction : $a_i = \langle \Gamma | \Gamma_i \rangle = \frac{1}{h} \sum_{OS} \chi_k \times \chi_k^i$

Formule de projection : $P_{\Gamma_i}(b_k) = \sum_i \chi_i(OS) \times OS(b_k)$

Shriver Atkins, section 7-6, pages 236 à 240

Faire interagir un fragment avec un métal quelconque (les deux fragments)

Bien commenter la **nature de la liaison**

2) Interactions π

Traiter un complexe MCl_6

Halogènes etc

Série spectrochimique (néphéloxétique ?)

II) Réactivité

1) Donation-rétrodonation

Rétrodonation dans le Astruc ? spectres vibrationnels du C=O = confirmation expérimentale

2) Catalyse H_2

Plan carré $\rightarrow H_2$ addition oxydante, montrer pourquoi Wilkinson fonctionne bien = d8 plan carré

LC09 : Le modèle du cristal ionique parfait et ses limites

(Phases condensées)

● Sources

- Bottin Mallet, tome 2

Tout provient du Bottin Mallet, sauf si un autre livre est explicité.

- Trinquier

Exemple de FeO

- BUP n° 658 (en documents)

Très important, **calcul entropique**

- Shriver Atkins

Chapitre « solides ioniques » page 44 (chapitre 2)

Gros catalogue de structures réunies dans le tableau 2.3

- H prépa matériaux inorganiques

Il y a le calcul entropique également, et bonne partie sur les défauts avec bonnes figures

Ils traitent l'exemple de FeO aussi, moins dans le détail, mais plus simple

- Marrucco

Peu utilisé

- Solid State Chemistry and its applications – West, sur scholar : taper le nom du livre, et quand on le trouve, cliquer sur le lien [PDF] academia.edu sur la droite. (si le lien ne fonctionne pas)

https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/52451698/Solid_State_Chemistry_and_its_Applications_-_West_Anthony_R.pdf?response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DSolid_State_Chemistry_and_its_applications.pdf&X-Amz-Algorithm=AWS4-HMAC-SHA256&X-Amz-Credential=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A%2F20190617%2Fus-east-1%2Fs3%2Faws4_request&X-Amz-Date=20190617T121226Z&X-Amz-Expires=3600&X-Amz-SignedHeaders=host&X-Amz-Signature=04660d9dcc9a9657e16ee1a0da218da6392b836ec42f404a79b08bd1d51eb88e

● Proposition de plan

- Niveau L2

- Prérequis
 - Modèle du cristal métallique parfait
 - Liaison ionique
 - Entropie statistique
 - Diagramme d'Ellingham
- Introduction

Bottin mallet tome 2

Par réaction avec le dioxygène O_2 , les métaux conduisent généralement à des oxydes métalliques, dont on a étudié la stabilité thermodynamique dans le diagramme d'Ellingham. De même, les métaux réduisent les halogènes, ce qui donne des halogénures métalliques : chlorure de sodium, chlorure de potassium. On connaît également d'autres composés de ce type, comme les sulfures, les carbures, les nitrures, les hydrures.

Tous ces solides ont des propriétés en commun

- Ils présentent une bonne cohésion, c'est-à-dire une dureté élevée, des températures de fusions supérieures à celles des métaux
- En général incolores, isolants (à l'état solide, mais conducteurs à l'état liquide)
- Ils ont assez souvent solubles ans l'eau, moins dans les solvants organiques

Dans le modèle ionique, on considère le cristal comme un ensemble d'ions, en état d'interaction électrostatique, assimilables à des charges ponctuelles.

I) Energétique du modèle ionique

1) Description

Les anions et les cations se disposent en optimisant leurs interactions électriques, et un ion Na^+ par exemple s'entoure du maximum d'anions que possible (et réciproquement pour les anions).

Les ions sont modélisés par des sphères dures, impénétrables. Montrer pourquoi $NaCl$ et $CsCl$ ne peuvent pas avoir la même structure cristalline en utilisant le rapport des rayons : shriver Atkins page 50, partie 2.10.b.

Discuter de la coordinance qui a un rôle important dans le modèle ionique

Exemples de structures réunies dans le tableau 2.3 du shriver atkins.

Développer un peu plus de cristallo ici ?

Dans le cadre du modèle ionique, le cristal est considéré comme un ensemble d'ions sphériques, de charge uniformément répartie : il n'y a pas de directions privilégiées. L'interaction électrostatique doit être calculée sur tout le cristal. Je vais montrer que cette énergie électrostatique constitue l'essentiel de l'énergie cristalline.

2) Calcul de l'énergie électrostatique

(Bottin Mallet tome 2, chapitre 21)

L'énergie électrostatique d'un ensemble de charges ponctuelles est :

$$E_E = \frac{1}{2} \sum_i q_i V_i$$

(Facteur 1/2 car il y a des interactions redondantes dans la somme)

On peut développer cette somme :

$$E_E = \frac{1}{2} \left[q_1 \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{1j}} \frac{q_j}{r_{1j}} + q_2 \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{2j}} \frac{q_j}{r_{2j}} + \dots \right]$$

En prenant une mole de cristal A^+B^- , on a 2N fois les termes dans les crochets

$$E_E = \frac{1}{2} 2N q_1 \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{1j}} \frac{q_j}{r_{1j}}$$

(Si on néglige les effets de bords)

Il faut donc choisir un ion, puis évaluer l'action sur cet ion de tous les autres. On choisit par exemple Na^+ qui, dans NaCl, est au centre du cube (position $a/2, a/2, a/2$). Soit r la distance entre les deux ions de charge opposée les plus proches.

L'ion Na^+ choisi a 6 voisins Cl^- à la distance r , 12 ions Na^+ à la distance $r\sqrt{2}$ (milieu des arêtes), 8 ions Cl^- à la distance $r\sqrt{3}$ (ceux des sommets), etc... (Projeter maille cubique NaCl)

L'énergie électrostatique est donc :

$$E_E = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots + \dots \right]$$

Les interactions électrostatiques sont donc décrites par une suite numérique caractéristique du type de réseau qui converge vers une somme que l'on peut calculer. On donne à cette limite le nom de constante de **Madelung M**.

$$E_E = -\frac{Ne^2 M}{4\pi\epsilon_0 r}$$

La constante M peut être trouvée rapidement. On prend en principe un volume assez grand (plus grand qu'une simple maille exemple : cube de côté $2a$, on trouve alors $M = 1,752$). Par ordinateur on peut également obtenir une valeur plus réaliste de cette constante

D'autres calculs dans le Shriver Atkins page 55, tableau 2.5

NE PAS TRAITER la partie en dessous

Cette partie est trop longue pour pas grand-chose, on peut expliquer qu'il y a également un potentiel de répulsion à prendre en compte, dû au principe d'exclusion de Pauli (vérifier ?), sans rentrer dans les détails du calcul. Montrer qu'il y a une légère différence entre l'expérience et le calcul n'est pas utile car les valeurs sont tout de même très proches. Montrer cependant que le modèle ionique est assez bon

L'énergie électrostatique varie en $1/r$, on ne peut pas avoir de position d'équilibre, il faut ajouter un terme d'énergie répulsif pour que l'ensemble soit à la position d'équilibre r_0

L'énergie correspondant à r_0 sera alors l'énergie récupérée, lorsqu'à 0K, à partir des ions séparés et libres de toute interaction, le cristal s'est formé. On appelle cette énergie : **énergie cristalline**

On modélise cette interaction répulsive, par une énergie de type

$$E_R = \frac{B}{r^n}$$

Avec n de l'ordre de 9 à 10, appelé exposant de Born

La constante ρ est alors une constante caractéristique du cristal, homogène à une longueur

On peut alors exprimer l'énergie totale du système puis écrire qu'elle est minimale pour $r = r_0$

$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{NMe^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

En dérivant par rapport à n, avec cette dérivée = 0 quand $r = r_0$, on trouve :

$$r_0^{n-1} = \frac{4\pi\epsilon_0 n B}{NMe^2}$$

On trouve alors

$$E_{eq} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{NMe^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Dans le cas du chlorure de sodium, $r_0 = \frac{a}{2} = 0,282 \text{ nm} \rightarrow n = 9,4$

Application numérique du bottin mallet, $E_{eq} = -768,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui classe cette interaction parmi les liaisons fortes.

NE PAS TRAITER la partie juste au dessus

3) L'énergie réticulaire

L'énergie cristalline calculée plus haut n'est pas la seule forme d'énergie intervenant dans le solide ionique. Il faut tenir compte du mouvement des ions, des vibrations autour des positions d'équilibre, donc de la température, et des énergies électroniques.

On définit l'énergie réticulaire comme étant la variation d'énergie interne liée à la séparation à 0K d'une mole de cristal en ses ions infiniment séparés et libres de toute interaction (à l'état gazeux).

C'est une grandeur positive donc (la formation du cristal s'accompagne d'une diminution d'énergie interne)

C'est une grandeur purement expérimentale (elle n'utilise que des grandeurs expérimentales)

On utilise un cycle de Born Haber pour calculer cette grandeur

En calculant l'énergie réticulaire de NaCl on trouve 783 kJ/mol (montrer la différence de signe avec l'énergie précédente, montrer que compte tenu des précisions de calculs, on peut voir que les valeurs sont très proches, et que donc l'énergie réticulaire est grande partie attribuée à l'énergie cristalline du modèle ionique), on dit que NaCl est un cristal bien décrit par le modèle.

II) Les limites du modèle parfait

1) Nécessite entropique des défauts

Courbes ΔG , ΔH et $T\Delta S$ en fonction de la concentration en défauts du H prépa chimie des matériaux inorganiques, chapitre 3, page 80 (**plutôt utiliser les figures du Shriver Atkins, page 616, partie 18.1 sur les défauts, figure 18.1**). Montrer que le minimum de ΔG n'est pas à une concentration = 0, et que cela est due à l'entropie

Calcul de l'entropie statistique : dans le BUP fourni, ou le H-prépa page 85 (le calcul du BUP est plus simple)

2) Défauts ponctuels

Utiliser la nomenclature Kroger Vink ou non (pas obligatoire)

Dislocations (donner juste la définition rapidement)

Défauts de Frenkel, Schottky Utiliser comme base le Shriver Atkins page 618-619, partie 181

3) Centres colorés F

Ne pas traiter si trop long

4) Cristaux non stœchiométriques

Partie dans le Shriver Atkins pour avoir une définition générale, puis traiter un exercice complet sous forme de leçon

Exemple de FeO, H prépa page 94-95 (c'est trop développé dans le bottin mallet, mais on peut le lire si on a le temps)

- Conclusion et ouverture

Sur les semi-conducteurs et le dopage

- Documents

Article du BUP en PDF : « LC09_BUP658 »

LC10 : Solides métalliques

(Phases condensées)

● Sources

- Kittel - Physique du solide

Chapitre 6

- https://ins.epfl.ch/wp-content/uploads/2018/08/Chapitre_2.pdf
- http://ilm-perso.univ-lyon1.fr/~cadessi/CM_phys-solide_2.pdf
- Marucco Chimie des Solides
- Alloul Physique des électrons dans les solides

● Proposition de plan

- Niveau : L3
- Prérequis
 - Structures compactes HC, CFC
 - Quantique : particule dans une boîte, LCOA, OM
 - Thermodynamique statistique : ensembles de Gibbs, distribution de Fermi-Dirac
- Contexte/ Introduction

Cette leçon intervient en 3ème année de licence, les propriétés des métaux et leur explication peut être expliqué d'un point de vue quantique et thermodynamique statistique a des étudiants connaissant les problèmes de quantique tel que la particule dans une boîte et ayant vu les différents traitement des ensembles de Gibbs ainsi que la statistique de Fermi Dirac. La structure des solides métalliques (hexagonale compacte, cubique faces centrées) a été vu en première année, ce qui permettra de parler essentiellement des propriétés des solides. Un nombre important de propriétés physiques des métaux peut être expliqué par le modèle simple des électrons libres, on s'intéresse à un métal simple le sodium mais peut être appliqué aux autres métaux.

Un métal est défini par certaines propriétés :

- bon conducteur de chaleur
- bon conducteur de l'électricité
- aspect brillant (fort pouvoir réflecteur de la lumière)
- ductile et malléable

Obj : terminer l'énergie du dernier niveau occupé pour retrouver et expliquer les propriétés

I) Modèle de l'électron libre

1) Modèle de la liaison métallique

Dans ce modèle les électrons de valence deviennent des électrons de conduction

Structure électronique de Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

1e de valence donc pour N atomes, N e de conduction et N cations

10 e remplissent les niveaux 1s, 2s et 2p

Représentation schématique du sodium, cation Na^+ dans une mer d'e

Modèle de Drude (gaz traité comme particules classiques) : le sodium est considéré comme un ensemble d'ions sodium Na^+ fixes et situés aux noeuds d'un réseau cubique centré immergés dans un gaz électronique

Métal traité comme un gaz d'électrons libres de Fermi => modèle de Sommerfeld repose sur le traitement quantique

2) A 1 dimension

Solide linéaire avec N atomes Na distants les uns des autres d'une longueur a

L'idée de base est de considérer que les électrons sont totalement délocalisés et l'influence des noyaux et des autres électrons est moyenné de telle sorte que le potentiel vu par un électron est constant.

Par convention on prend $V=0$ pour $0 < x < L$ => résolution d'une particule dans une boîte

$$-\frac{\hbar^2}{2m} * \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi(x)$$

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin kx \text{ avec } k = n * \frac{\pi}{L} \text{ } n \text{ entier naturel non nul}$$

Valeurs propres de l'énergie :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$$

Si maintenant métal infini => ajout de la périodicité : $\Psi(x + L) = \Psi(x)$ cela revient à rendre mon système circulaire

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \text{ avec } k = n * \frac{2\pi}{L} \text{ } n \text{ entier relatif}$$

Valeurs propres :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n * 2\pi}{L}\right)^2 = \frac{2\hbar^2}{m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$$

3) A 3 dimensions

Passage à 3D, périodicité dans les 3 dimensions (cube de volume L^3) : $\Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y + L, z) = \Psi(x, y, z + L) = \Psi(x, y, z)$

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

vecteur d'onde : composantes de la forme $2n\pi/L$:

$$\vec{k} \begin{cases} k_x = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L} \dots \\ k_y = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L} \dots \\ k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L} \dots \end{cases}$$

Energie sous la forme :

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} \|\vec{k}\|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Définition énergie de Fermi et sphère de Fermi : orbitales occupées représentées par des points intérieurs à une sphère de l'espace k

Energie de la surface de la sphère est l'énergie de Fermi : $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$

Volume de la sphère de Fermi : $V_F = \frac{4}{3} \pi k_F^3$

$$k_F^3 = \left(\left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 n_{x_F}^2 + \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 n_{y_F}^2 + \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 n_{z_F}^2 \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 (n_{x_F}^2 + n_{y_F}^2 + n_{z_F}^2)^{\frac{3}{2}}$$

$$= \frac{8\pi^3}{V} (n_{x_F}^2 + n_{y_F}^2 + n_{z_F}^2)^{\frac{3}{2}}$$

Le nombre d'états dont l'énergie est inférieure ou égale à E_F compris dans la sphère de rayon $R =$

$$\sqrt{n_{x_F}^2 + n_{y_F}^2 + n_{z_F}^2} \text{ en tenant compte du spin de l'électron est : } N(E_F) = 2 * \frac{4}{3} \pi R^3 = 2 * \frac{4}{3} \pi k_F^3 * \frac{V}{8\pi^3} = \frac{V}{3\pi^2} * k_F^3 = \frac{8\pi}{3} (2mE_F)^{3/2} * \left(\frac{L}{h} \right)^3$$

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

Concentration en e : $n=N/V$

vitesse de Fermi : $v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$

vitesse indépendante de T

Température de Fermi : $T_F = E_F/k \Rightarrow$ Température à partir de laquelle les e décrits par statistique de M-B (T° très élevée)

ex de valeurs Kittel p 126

La densité d'état est défini comme le nombre d'états compris entre les énergies ϵ et $\epsilon+d\epsilon$ ($\epsilon = E_F$)

$$D(\epsilon) = dN(\epsilon)/d\epsilon$$

En dérivant le nombre d'états on obtient : $D(\epsilon) = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$

=> Statistique de Fermi Dirac : probabilité pour une particule d'occuper un niveau d'énergie ϵ

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1}$$

On suppose que μ indépendant de T

A T= 0K si $\epsilon > \mu$ (potentiel chimique) $n(\epsilon) = 0$

si $\epsilon < \mu$ $n(\epsilon) = 1$

Tracer $n(\epsilon)$ en fonction de ϵ : niveau de Fermi qd $\epsilon_F = \mu$ (p130 Kittel)

si $\mu \gg E_F \Rightarrow$ stat de MB

Revoir p130

II) Propriétés de conduction

1) Conductivité électrique

Kittel p 133-137

En intégrant on peut déterminer l'énergie des fermions à 0K :

$$U_0 = \sum \epsilon = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) * \epsilon * d\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} * \epsilon^{\frac{3}{2}} * d\epsilon$$

Or le nombre d'états dont l'énergie est inférieur à μ est $N = \frac{8\pi}{3} (2m\mu)^{3/2} * \frac{V}{h^3}$ donc $4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{3}{2} \frac{N}{\mu^{3/2}}$ on obtient :

$$U_0 = \int_0^{\mu} \frac{3}{2} \frac{N}{\mu^{3/2}} * \epsilon^{\frac{3}{2}} * d\epsilon = \frac{3}{5} N\mu$$

Je veux obtenir l'énergie due aux propriétés électriques de mon métal

Il manque énergie vibrationnelle de mon système pour obtenir énergie totale

Pour T≠0 tracer $n(\epsilon)$ en fonction de ϵ : pente négative, états peuplés d'énergie supérieure au niveau de Fermi. Un métal est conducteur pour une température supérieure à 0K.

$\left(\frac{\partial n(\epsilon)}{\partial \epsilon}\right)_\mu$ est négative et inversement proportionnelle à la T, quand la température augmente, la pente augmente.

Il faut qu'il y ait autant d'e dans un sens que dans un autre, l'ajout d'un petit champ électrostatique décale le remplissage, il faut donc des niveaux vides proches du niveau de Fermi mais un ΔE inférieur à l'énergie du champ appliqué

Expliquer différence de conductivité entre le sodium et le cuivre par exemple par rapport au nombre d'e

Exemples

Al $36.9 * 10^6$ S/m

Cu $58.7 * 10^6$ S/m

Fe $10.1 * 10^6$ S/m

expression de la résistance en fonction de la température, aug T aug vibration des noyeux donc aug des chocs ce qui augmente la résistivité et diminue la conductivité mais le nombre d'électrons augmente avec le peuplement on gagne quand meme en conductivité

2) Conductivité thermique

Kittel p133-137

Quand la température passe de 0 à τ , l'énergie interne du gaz de N électrons augmente :

$$\Delta U = U(\tau) - U_0 = \int_0^\infty n(\varepsilon)D(\varepsilon) * \varepsilon * d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) * \varepsilon * d\varepsilon$$

$$U(\tau) = \int_0^\infty n(\varepsilon)D(\varepsilon) * \varepsilon * d\varepsilon$$

La chaleur spécifique électronique est obtenu en dérivant l'énergie interne par la T :

$$dU/dT = C_v$$

Par une intégration par parties et l'utilisation de fonctions, on obtient:

$$C_v = \frac{3\pi^2}{4} * \frac{N}{V} k \frac{T}{T_F}$$

Al 897 J/(kg.K)

Cu 385 J/(kg.K)

Fe 444 J/(kg.K)

Conductivité thermique (Kittel p147)

Les propriétés thermiques sont essentiellement due aux électrons et peu aux phonons

Conductivité thermique lié à la conductivité électrique par Loi de Wiedemann et Franz

III) Propriétés mécaniques

1) Déformation élastique

La déformation élastique correspond aux petits déplacements réversibles des atomes autour de leur position d'équilibre. Généralement linéaire pour les métaux, elle est traduit par la loi de Hooke ; $\Delta l/l_0 = K * (F/S_0)$

$K=1/E$ module d'élasticité

Exemples de valeur :

Al 70700 N/mm²

Cu 129800

Fe 211400

2) Déformation plastique

Toute application d'un effort dépassant la limite d'élasticité engendre une déformation irréversible : les atomes changent de position.

pq comportement plastique ? mer d'e écrante effets électrostatique : position des noyaux totalement indépendante donc énergie indépendantes de la position des noyaux pas d'effet directionnel (Attention modèle de l'e libre (modèle simple) permet de retrouver une grande partie des propriétés des métaux à dire des le départ)

3) Rupture

La réalisation d'une déformation plastique de plus en plus forte conduit à la rupture.

- Conclusion

Les métaux sont très peu utilisés à l'état pur, il est plus intéressant vis à vis de leurs propriétés d'utiliser des alliages des métaux, dans une future leçon nous pourrions traiter du sujet et de la partie thermodynamique des équilibres solide-liquide.

Modèle de l'électron quasi-libre

Modèle des bandes

- Commentaires généraux :

Expliquer pourquoi je fais ce développement : je veux obtenir l'énergie du dernier niveau occupé pour retrouver les propriétés de mon système

Il faut qu'il y ait autant d'e dans un sens que dans un autre, l'ajout d'un petit champ électrostatique décale le remplissage, il faut donc des niveaux vides proches du niveau de Fermi mais un ΔE inférieur à l'énergie du champ appliqué

Expliquer différence de conductivité entre le sodium et le cuivre par exemple par rapport au nombre d'e

on peut mettre la leçon plus phénoménologiques, lois empiriques pour les métaux et remonter par rapport au modèle qu'on a

LC11 : Modèle des bandes (Phases condensées)

● Sources

- Description orbitale de la structure électronique des solides – Iung, Canadell et Doublet

Le livre de base pour toute la leçon

- Cours Paul Fleurat-Lessard

http://perso.ens-lyon.fr/paul.fleurat-lessard/DocCours/Cours_SolideParfait_PFL.pdf

Page 20, toute l'approximation des liaisons fortes y est faite simplement.

- Rivail

Très concis, permet de savoir ce qu'on peut passer pour gagner du temps. Il reste très rigoureux et donne plusieurs exemples

- Cours bien fait sur la spectroscopie

<https://www.polymtl.ca/phys/lsmn/phs3210/c7p1.pdf>

- Chimie physique – *Atkins et De Paula*

Dans la partie propriétés électriques des solides, **page 724**, il y est bien expliqué les deux approximations : « électrons-libres » et « liaisons fortes ». C'est traité succinctement mais peut permettre de comprendre le développement qui est fait dans Molecular Quantum Mechanics.

- Molecular Quantum Mechanics – *Atkins*

"The band theory of solids" **page 278**. Deux modèles sont traités : tight-binding approximation, et le modèle de Kronig-Penney.

- Physique de l'état solide – *Kittel*

Page 153, petite citation de Bloch, puis bonne introduction. Les développements sont très détaillés.

Modèle de Kronig Penney

- Chimie inorganique – *Shriver, Atkins*

Page 104, partie « théorie des orbitales moléculaires des solides », avec une partie sur les supraconducteurs. En introduction il y a pas mal de phénomènes expliqués par cette théorie.

Preuve de l'existence des bandes par les photoélectrons et rayons X.

- Théorie des groupes en chimie – François Volatron

Petite partie sur la théorie des bandes (1 page)

• Proposition de plan

- Niveau L3
- Prérequis
 - Méthode de Hückel
 - Modèle de l'électron libre
 - Puit de potentiel, effet tunnel
 - Théorie du champ de ligands
- Contexte

Cette leçon suit la leçon sur les solides métalliques, où le modèle de l'électron libre a été établi en 1 et 3 dimensions. La conduction des métaux a été vue, avec notamment la démonstration de la loi d'Ohm.

- Introduction

Par l'expérience, on observe des bandes d'énergies, avec des ΔE entre ces bandes, où aucun niveau d'énergie se retrouve (spectroscopie photoélectronique ?). Ces gaps ne sont pas expliqués par le modèle de l'électron libre et il est nécessaire de prendre en compte la structure cristalline du solide.

I) Bandes interdites

1) Théorème de Bloch

Pour un solide périodique, la solution de l'équation de Schrödinger est une fonction d'onde Ψ_k modulée par la périodicité du cristal (symétrie de translation)

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Avec $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ la périodicité du réseau.

A une dimension :

$$\Psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}$$

Condition de périodicité : $u_k(x) = u_k(x + ma)$

2) Modèle de Kronig-Penney

= extension du modèle de l'électron libre

Très bien expliqué sur wikipédia

https://fr.wikipedia.org/wiki/Particule_dans_un_puits_de_potentiel_unidimensionnel

Ajout d'un potentiel périodique, utilisation du théorème de Bloch. Ne pas faire le calcul mais montrer à l'aide du molecular quantum mechanics, que plus le potentiel est important, plus les gaps entre les bandes sont importants. (démonstration complète dans le Kittle, mais Molecular quantum mechanics reste plus qualitatif, voir documents)

II) Approximation des liaisons fortes

Pour la démonstration, utiliser le cours de Mr Paul Fleurat-Lessard, ça donne une bonne idée ce qu'il faut passer rapidement, et ce sur quoi il faut passer du temps.

Il y a possibilité de passer très rapidement en utilisant les formules de Coulson

1) Modèle théorique

C'est une approche orbitale au problème. On utilise la LCAO. Les orbitales que l'on détermine sont appelées orbitales cristallines OC, ce sont des fonctions d'onde monoélectroniques qui caractérisent un électron dans le système périodique.

Il faut prendre en compte N_0 orbitales par maille (exemple pour une chaîne d'atomes d'hydrogènes, il y a une orbitale par maille) = orbitales atomiques ou orbitales de fragment.

On note $(\phi_j)_m$ l'orbitale de type ϕ_j dans la maille m (exemple 1s dans la première maille, 1s dans la deuxième, etc...)

Cette orbitale $(\phi_j)_m$ est l'image de $(\phi_j)_0$ par rapport à une rotation C_n^m d'angle $\phi_m = 2\pi \frac{m}{n}$.

Pour déterminer les orbitales cristallines, il faut :

- Commencer par prendre en compte la symétrie de rotation du système périodique, c'est-à-dire qu'il faut construire les orbitales de Bloch.
- Puis faire interagir les orbitales de Bloch de même symétrie.

On considère un système périodique, unidimensionnel pour simplifier, engendré par une maille de référence M_0 et un vecteur translation \vec{a}

Dessins mailles côte à côte, selon \vec{z}

- \vec{r} repère la position de la maille par rapport à M_0 et $\vec{r} = m\vec{a} = ma\vec{z}$

On pose $L =$ taille du cristal, et $L = na$ avec n très grand.

Comme pour le modèle de l'électron libre, on utilise les conditions aux limites périodiques pour éviter les effets de bords, ce qui revient à représenter la chaîne 1 dimension sous forme d'un cercle

Représentation du cercle avec les mailles (lung page 55) avec $n' = n/2$

Cela impose que les points d'abscisse $-\frac{L}{2}$ et $\frac{L}{2}$ sont équivalents

On peut adopter une description par rapport à l'angle de rotation ϕ_m , on décrit alors le système à l'aide de la théorie des groupes, en utilisant le groupe C_n . Dans le cas d'une chaîne homonucléaire simple, on pourrait utiliser le groupe D_{nh} par exemple, mais rien ne nous empêche d'utiliser le groupe C_n de symétrie inférieure pour rester dans le cadre général. On a $\phi_m = 2\pi \frac{m}{n}$

Projeter la table des caractères Volatron, page 241

Attention, je n'utilise pas les mêmes notations.

On considère la base de représentation suivante :

$$\Gamma_{\phi_j} = \{(\phi_j)_{-n'+1}, (\phi_j)_{-n'+2}, (\phi_j)_{-n'+3}, \dots, (\phi_j)_{n'}\}$$

Exemple :

$$\Gamma_{1s} = \{(1s)_{-n'+1}, (1s)_{-n'+2}, (1s)_{-n'+3}, \dots, (1s)_{n'}\}$$

La décomposition en représentations irréductibles est facile, puisque le caractère vaut n pour l'identité, et 0 pour les autres éléments de symétrie, donc :

$$\Gamma_{\phi_j} = \sum_{l=-n'+1}^{n'} \Gamma_l$$

En projetant :

$$P_{\Gamma_0} = (\phi_j)_0 + (\phi_j)_1 + \dots$$

$$P_{\Gamma_1} = (\phi_j)_0 + e^{i\frac{2\pi}{n}}(\phi_j)_1 + e^{i\frac{4\pi}{n}}(\phi_j)_2 + \dots$$

Soit :

$$P_{\Gamma_l}(\phi_j) = \sum_{m=-n'+1}^{n'} e^{i2\pi l \frac{m}{n}} (\phi_j)_m$$

Ce qui donne dans le cadre de la méthode de Hückel

$$OB_j(l) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} e^{i2\pi l \frac{m}{n}} (\phi_j)_m$$

Maintenant que l'on a nos orbitales de Bloch, il ne reste plus qu'à les faire interagir pour former nos orbitales cristallines. La symétrie étant donnée par l'indice l , seule les orbitales de Bloch de même l peuvent interagir.

$$OC(l) = \sum_{j=1}^{N_0} c_j(l) \times OB_j(l)$$

Par analogie avec le modèle de l'électron libre, on pose $k = \frac{2\pi l}{L} = \frac{2\pi l}{na}$, et $r_m = ma$

$$OB_j(k) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} e^{ikr_m} (\phi_j)_m$$

$$OC(k) = \sum_{j=1}^{N_0} c_j(k) \times OB_j(k)$$

On obtient les coefficients et l'énergie associée à la symétrie j en imposant que cette fonction vérifie l'équation de Schrödinger

$$\hat{h}OC(k) = E(k)OC(k)$$

2) Exemple de la chaîne d'hydrogène

On considère la chaîne d'hydrogènes, espacés d'une longueur a . Chaque hydrogène apporte une orbitale 1s. En utilisant le résultat précédent on a :

$$OC_{1s}(k) = OB_{1s}(k) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} e^{ikr_m} (1s)_m$$

En résolvant l'équation de Schrödinger dans le cadre de la méthode de Hückel, on retrouve la formule de Coulson :

$$E(k) = \alpha + 2\beta \cos(ka)$$

Tracé du diagramme de bandes (page 67 iung)

Montrer l'énergie de Fermi

Représenter les 2 niveaux extrêmes : complètement liant, complètement anti liant.

(Cas de 2 atomes par maille au lieu de 1 ? Dans ce cas, voir cours de Paul Fleurat-Lessard)

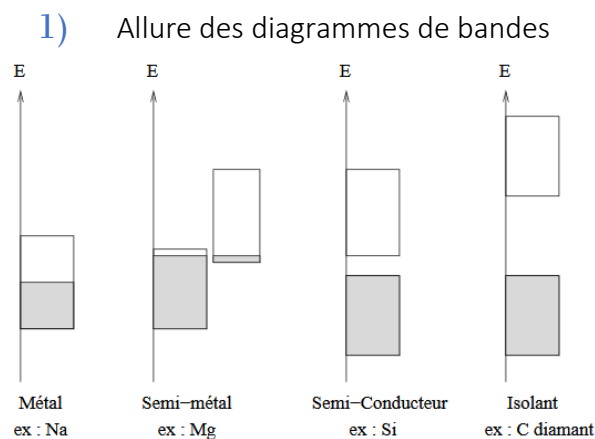
Chaîne d'hydrogènes dimérisés

A l'aide du cours de Fleurat-Lussard, montrer que des bandes interdites apparaissent.

III) Applications

Chimie physique Atkins

Bien développer cette partie avec plusieurs exemples



Source : Cours de Mr Fleurat-Lessard

- Conclusion et ouverture

• Documents

PDF : « LC11_documents.pdf »

WORD : « LC11_documents.docx »

LC12 : La liaison chimique à l'état solide ; évolution dans la classification périodique (Phases condensées)

● Sources

- Leçon : <http://agregationchimie.free.fr/tex/LG1.pdf>
- Chimie Physique – Atkins et De Paula

Chapitre 18B « La liaisons dans les solides »

- Trinquier
- Kittel

H-prépa chimie des matériaux inorganiques

- Rivail

Pour le modèle des bandes, très concis

- Solid State Chemistry and its applications – West, sur scholar : taper le nom du livre, et quand on le trouve, cliquer sur le lien [PDF] academia.edu sur la droite. (si le lien ne fonctionne pas) **PAGE 125**

https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/52451698/Solid_State_Chemistry_and_its_Applications_-_West_Anthony_R.pdf?response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DSolid_State_Chemistry_and_its_applications.pdf&X-Amz-Algorithm=AWS4-HMAC-SHA256&X-Amz-Credential=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A%2F20190617%2Fus-east-1%2Fs3%2Faws4_request&X-Amz-Date=20190617T121222Z&X-Amz-Expires=3600&X-Amz-SignedHeaders=host&X-Amz-Signature=04660d9dcc9a9657e16ee1a0da218da6392b836ec42f404a79b08bd1d51eb88e

● Proposition de plan

- Niveau L3
- Prérequis
 - Théorie des bandes
 - Modèle de l'électron libre
 - Cristal ionique parfait
 - Défauts
- Contexte
- Introduction

L'évolution des propriétés dans le tableau périodique est vue en première année. Différents types de liaisons ont été mentionnées depuis la L1 : la liaison covalente, la liaison ionique, la liaison métallique. Cette leçon est l'occasion de revenir sur le concept de liaison chimique.

Parler également des liaisons faibles ?

I) Les différents modèles de cristaux

On appelle liaison chimique, toute interaction attractive, qui maintient des atomes à courte distance. Elle peut être directionnelle ou non, forte ou faible.

Pour des exemples, Trinquier, page 67

1) Cristal covalent

Kittel pages 64-66, schéma concentration des électrons de la liaison Germanium-Germanium

Traiter le cas du diamant avec le iung ?

Directionnalité de la liaison covalente

2) Cristal ionique

Kittel page 60, carte densité électronique NaCl

3) Métal

4) Cristaux à liaisons H

Hydrogène : exemple protéines ? Trinquier, attention ils disent que c'est purement électrostatique. D'après wikipédia 90% ionique. La définition donnée par l'IUPAC est donnée ici :

https://www.researchgate.net/profile/Joanna_Sadlej/publication/266144818_Definition_of_the_Hydrogen_Bond_IUPAC_Recommendations_2011/links/542aa7350cf277d58e874f74/Definition-of-the-Hydrogen-Bond-IUPAC-Recommendations-2011.pdf

La liaison hydrogène est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène d'une molécule ou d'un fragment moléculaire X-H, dans lequel X est plus électronégatif que H, et un atome ou un groupe d'atome d'une autre molécule (ou de la même molécule).

Nature : électrostatique, mais aussi transfert de charge entre l'accepteur et le donneur, ce qui donne un caractère partiellement covalent.

D'après l'IUPAC, « les liaisons hydrogène sont directionnelles, et influence la structure cristalline. Si pas de liaison hydrogène : souvent empilement compacte, alors que si il y a des liaisons hydrogènes, on sort de ce modèle

En général linéaire X-H---Y 180°

Trinquier, page 9

5) Cristaux de Van der Waals

Trinquier page 104, exemple de Br₂

II) Evolution dans la classification périodique

1) Caractère ionocovalents

Trinquier page 114 : caractère covalent des halogénures d'argent

Montrer la différence entre l'énergie calculée par le cycle de born haber et celle calculée par le modèle ionique parfait

2) Caractère métallique

Evolution carbone, silicium, germanium, étain, plomb

LC13 : Forces intermoléculaires et applications

(Phases condensées)

● Sources

- Durupty H *Prépa Chimie PCSI*
- Fosset *Tout en un J'intègre MPSI, PTSI*
- Paul Arnaud *Chimie Physique*
- Gerschel *Liaisons intermoléculaires*
- René Didier *Chimie Générale*
- Bottin Mallet *Cours de Chimie T2 C16 p373*
- Atkins- De Paula *Chimie Physique*

● Proposition de plan

- Niveau : L1
- Prérequis
 - Electronégativité, polarité, polarisabilité
 - Géométrie des molécules
 - Oscillateur (physique)
- Introduction

Cette leçon est placée en première année de licence après avoir vu la polarité des molécules qui dépend de leur géométrie. Les étudiants ont vu au cours de l'année la liaison chimique, ils savent distinguer la liaison covalente de la liaison ionique et connaissent l'ordre de grandeur des énergies des liaisons fortes. Les forces intermoléculaires seront présentées de telle sorte que les étudiants pourront prévoir leurs effets sur les changements d'état et la solubilité puis en tirer avantages dans des techniques de séparation.

D) Interactions intermoléculaires

1) Forces de Van der Waals

Forces de VdW se retrouvent dans tous les composés

Interactions de types électrostatique et attractives de faible énergie (<10kJ/mol) et de courte portée (qqes centaines de pm : même portée que les liaisons fortes) mais énergie des liaisons bcp plus grande (centaine de kJ/mol)

3 interactions de VdW dont l'énergie potentielle d'interaction sous la forme : $E = -\frac{K}{r^6}$ avec K constante et r distance intermoléculaire

- entre dipôles permanents : molécules polaires => effet d'orientation appelé interaction de Keesom

$$\text{Energie potentielle } E_K = -\frac{K_K}{d^6}$$

d : distance intermoléculaire, petit pour que l'énergie soit grande (puissance de 6 provient de la théorie des perturbations)

K_K constante qui dépend de la température et du moment dipolaire => dépendance en $1/T$ (effet d'orientation concurrencé par l'agitation thermique, à HT énergie faible) et en μ^4 (plus la molécule est polaire et plus l'interaction est forte)

- entre dipôles induit et permanent : molécule polaire A et molécule apolaire B => effet d'induction appelé interaction de Debye

$$\text{Energie potentielle } E_D = -\frac{K_D}{d^6}$$

d : distance intermoléculaire, petit pour que l'énergie soit grande

K_D constante qui dépend de la polarisabilité de B et du moment dipolaire de A, indépendante de T

Plus la molécule B est polarisable et plus l'interaction est forte

- entre dipôles induits : molécules apolaires => création d'un dipôle instantané due à une distribution asymétrique des électrons => effet de dispersion appelé interaction de London

$$\text{Energie potentielle } E_L = -\frac{K_L}{d^6}$$

d : distance intermoléculaire, petit pour que l'énergie soit grande

K_L constante qui dépend de la polarisabilité et de l'énergie de 1ère ionisation, indépendante de T

Plus les molécules sont polarisables et plus l'interaction est forte

Commenter l'influence de l'énergie de 1ère ionisation ???

Connaître les formules des énergies mais pas indispensable de les donner

T1 : Tableau de comparaison des forces (Durupthy p33)

Caractère important et constant des forces de dispersion

3 premières : molécules non polaires, seulement forces de dispersion

HI, HBr, HCl : grosses molécules polaires, énergie de London + élevée

NH₃, H₂O : molécules polaires, forces de Keesom mais pas que !

==> liaison H

2) Force spécifique : liaisons H

Def liaison H

Schéma du cas particulier où A est électronégatif

Liaison A-H plus longue si impliquée dans liaison H, liaison H-B environ deux fois plus grande qu'une liaison B-H covalente (Gerschel p210)

Interaction de l'ordre d'une dizaine de kJ/mol

Aspects structurels : énergie élevée si les 3 atomes sont alignés (tolérance sur l'angle)

Attention liaison H (électrostatique et covalente (recouvrement orbitalaire))

3) Aspect énergétique

Energie d'attraction : $E_{VdW} = -\frac{K_K+K_D+K_L}{d^6}$

Energie de répulsion : lorsque deux molécules se rapprochent il y a des forces répulsives entre les noyaux et entre nuages électroniques

A courte distance ses forces l'emportent sur les forces d'attraction

Loi empirique de Lennard Jones : $E_{rep} = \frac{K_{rep}}{d^{12}}$

Energie totale : graphe énergie en fonction de la distance (Durupthy p334)

Existe une distance où E_p est minimale

Comparaison distance d d'interaction :

interaction de VdW

Cl₂ : 360pm

CCl₄ : 300pm

Liaison H (plus petit que la somme des rayons de VdW)

H-F : 163pm (somme des rayons de H et F : 285pm)

H₂O : 180pm (somme des rayons O et H : 270pm)

Comparer à liaison covalence OH

II) Influences

1) Sur les changements d'états

T₂ : différents états de la matière

Passage d'un état à l'autre éloigne les molécules les unes des autres

T°_{eb} ou T°_{fus} représentent énergie nécessaire à fournir pour vaincre les interactions entre molécules

T₃ : T°_{eb} et T°_{fus} pour les gaz nobles

Atomes donc apolaires : forces de dispersion seulement => dépend de la polarisabilité

La polarisabilité augmente avec la taille de l'atome, les forces augmentent donc explication des T°_{eb} et T°_{fus}

T₄ : Si on s'intéresse à des alcanes de plus en plus grand, l'ajout de C augmente le volume de la molécule, plus polarisable si plus volumineuse : Augmentation de la température d'eb avec le nombre de C

Autre exemple : npentane (T°_{eb} = 36.1°C) et néopentane (T°_{eb} = 9.5 °C)

Différents volumes, plus polarisable si plus volumineuse et ramification éloigne les molécules les unes des autres, comme d augmente, l'énergie diminue donc explication T°

T5: Molécules polaires possédant à peu près le même nombre d'électrons (volume assez proches) on ne prend en compte que les interactions de Keesom : plus le moment dipolaire est élevé plus l'énergie sera élevée => explication T°

Mais si 2 isomères polaires : éthanol ($\mu=1.66D$) et éther diméthylque ($\mu=1.30D$) très grande différence de T°_{eb} : $78.3^\circ C(351K)$ et $-22^\circ C(250K)$

Pq ? alors que les forces de VdW assez semblables !

Une seule des deux présente des liaisons H , énergie d'interaction plus élevée donc augmentation importante de la température de fusion

T6 : Composés hydrogénés d'une même colonne, un point ne respecte pas la tendance de la colonne pour H_2O , NH_3 et HF

Cette non monotonie s'explique par la présence de liaisons H dans ces 3 molécules qui n'est pas observée dans les autres composés hydrogénés (faible effet sur la période 3 H_2S également ?)

2) Sur la spectroscopie IR

Lien avec l'oscillateur en physique : constante de force lié à la longueur de liaison

T7 : Conséquences de l'élongation de la liaison A-H : affaiblissement de la force de l'oscillateur et déplacement vers les basses fréquences en IR (Gerschel p211/Durupthy p341-342)

3) Sur la solubilité

Soluté A soluble dans solvant S si interaction S-A au moins aussi forte que S-S ou A-A

Le diode est très peu soluble dans l'eau et très soluble dans le cyclohexane, c'est est un soluté apolaire, il ne peut pas former de liaisons H avec l'eau, il est soluble dans un solvant apolaire comme lui ou les interactions de London dominant.

L'anisole(formule) est peu soluble dans l'eau mais soluble dans l'acétone, c'est une molécule polaire possédant un atome électronégatif avec doublet non liant. Cette molécule peut former des liaisons H avec l'eau mais il n'y en a pas assez pour être stable par rapport aux liaisons H de l'eau. Molécule polaire qui va être soluble dans un solvant polaire ou les forces de Keesom dominant

Le glucose (formule) est soluble dans l'eau, c'est un composé polaire possédant des groupement OH, il va donc former des liaisons H avec l'eau qui explique la solubilité de ce sucre dans l'eau

Miscibilité : 2 composés sont miscibles s'ils présentent des structures moléculaires similaires qui peuvent interagir

Par ex : eau et éthanol sont miscibles, formation de liaisons H mais eau et pentane non miscibles, pas d'interactions entre les deux molécules, on a deux phases distinctes

Composé amphiphile : partie hydrophobe (pas d'interaction avec eau) et partie hydrophile (interaction avec eau)

ex : acide heptanoïque

T7 : Solubilité des alcools

EtOH et propanol totalement miscibles, prépondérance des liaisons H

puis la longueur de la chaîne carbonée augmente, la molécule devient amphiphile, le caractère hydrophobe augmente ce qui diminue la solubilité

Pour un nombre de carbone >7 , l'alcool est insoluble à l'eau, la partie hydrophobe de la molécule est prépondérante

III) Techniques de séparations

L'influence des forces intermoléculaires sur la solubilité a une application très pratique, certaines techniques de séparation comme l'extraction ou la chromatographie reposent sur ce phénomène.

1) Extraction liquide-liquide

Transfert sélectif d'un soluté A contenu dans un solvant S vers un solvant S' non miscible à S donc meilleures interactions entre S' et A qu'entre S et A

On définit le coefficient de partage $K = \frac{[A]^{eq}_{S'}}{[A]^{eq}_S}$

Lorsque $K \gg 1$ extraction de A très efficace

Dans la pratique cette technique est utilisée dans une ampoule à décanter, le passage du soluté se fait en agitant les 2 solvants

ex : I_2 dans H_2O (brun clair), ajout de cyclohexane, agitation, le diiode passe dans le cyclohexane (violet) (photos ou manip)

2) Chromatographie sur couche mince

Autre technique la CCM : Chromatographie sur couche mince

Fondée sur la différence d'affinité entre les constituants d'un mélange, une phase solide et une phase liquide

Schéma : A expliquer avec un vrai exemple (EXP Chimie physique expérimentale FOSSET p372)

Le solvant monte le long de la plaque par capillarité emmenant le mélange

La montée des constituants sera +/- rapide selon les interactions avec la phase solide et avec le solvant

Si le soluté possède des groupements polaires, il sera retenu par la plaque de silice polaire

Valable pour les chromatographies sur colonne

- Conclusion

Les interactions permettent d'expliquer certains faits expérimentaux tels que l'existence de la molécule d'eau ou la capacité du lézard Gecko à escalader les murs. Pour terminer cette leçon, nous pourrions mettre en pratique les techniques de séparation notamment la chromatographie sur couche mince réalisable après une synthèse en TP.

LC14 : L'eau solvant

(Phases condensées)

● Sources

- Gerschel *Liaisons intermoléculaires*
- Bottin - Mallet *Cours de chimie T1*
- Durupthy H *Prépa Chimie PCSI*
- Reichardt *Effets de solvant en chimie organique*
- Atkins *Chimie Physique*
- Huheey *Chimie inorganique*
- Bernard et Busnot *Usuel de chimie générale et minérale*
- Wikipédia (Enthalpies de dissolution, Solvatation)
- Fosset *Tout en un J'intègre MPSI, PTSI*
- René Didier *Chimie Générale*

● Proposition de plan

- Niveau : L1
- Prérequis
- Forces intermoléculaires
- Cristal ionique
- Thermochimie

I) L'eau liquide

1) Structure (Gerschel p210 et Bottin Mallet chap1)

Géométrie (angles et longueur), moment dipolaire,

liaison hydrogène structure tétraédrique (Gerschel p195-196)

comparé à d'autres solvants: moment dipolaire et constante diélectrique (HPrépa p479, Gerschel p71)

2) Propriétés physiques

(Bottin-Mallet p9-15)

Constantes physiques de l'eau (Bernard-Busnot p165)

Teb et Tfus atypiques(liaison H) (Bottin Mallet p10)

enthalpie de vap, tension superficielle, viscosité, densité (Atkins p1016-1019)

Produit ionique de l'eau, autoprotolyse et conductivité

comparé aux deux autres états (solide densité faible et gaz)

=> cohésion importante : 3 états atypiques

II) Dissolution

1) Composés ioniques

(Gerschel p80-100/Huheey p310-314/Reichardt p17-20)

EXP : 3 dissolutions NaOH (exothermique $-44,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$), NaCl (athermique $3,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$), KNO_3 (endothermique $34,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

==> enthalpies de dissolutions différentes !

Dissociation, ionisation (pouvoir ionisant de l'eau: permittivité relative élevée) puis solvatation des ions : donner étapes exo et endo, expliquer les paramètres du solvant qui facilitent ces étapes

Energie de dissolution = énergie de solvatation (enthalpie d'hydratation) - énergie de cohésion (enthalpie réticulaire)

exemple : énergie d'hydratation (solvatation) pour quelques ions (Bottin Mallet p20, Gerschel p85, Bernard-Busnot p443) et enthalpie réticulaire (Bernard-Busnot p428-429) ==> retrouver énergie de dissolution

Taille de l'ion solvaté \leftrightarrow entropie de solvatation (Gerschel p86-87, Bernard-Busnot p444)

La composante enthalpique se traduit par la chaleur de dissolution : bilan liaisons rompues (soluté-soluté et solvant-solvant) et liaisons formées (soluté-solvant)

Le bilan enthalpique plus entropique se traduit par l'enthalpie libre de dissolution, c'est-à-dire la solubilité, donc la quantité plus ou moins grande de soluté qui peut être dissous.

lien avec aspect micro : interactions ions dipôles, couche de solvatation (Gerschel p89-90 et 94-95) et nombre de solvatation (souvent 6)

2) Composés neutres (Gerschel p251-257/Bottin Mallet p21)

Soluté polaire (ex saccharose) soluble dans l'eau

Interaction hydrophobe (Reichardt p27)

effets entropiques vs liaison H

III) Propriétés des solutions aqueuses

1) Modification des propriétés physiques (Bottin Mallet p20-21)

Molécules d'eau solvatant non dispo pour liaison H

pression partielle en eau vapeur diminue

Teb augmente

Tfus diminue (ex : sel dans l'eau pour éviter la glace)

tension superficielle diminue (mise en solution d'un sel dans l'eau stoppe émulsion d'un savon)

propriétés électriques modifiées ==> conducti

2) Mobilité et conductivité

(Bottin Mallet p22/HPrépa annexe 2 p657/ Atkins p761-768)

mobilité des ions dans l'eau

loi de Kohlrausch

Mécanisme de Grothuss

3) Acido-basicité

exemple d'extraction pour laquelle vous passez en milieu basique et/ou acide : typiquement un mélange amine/acide carboxylique à séparer par extraction L/L

LC15 : Transferts de phase

(Phases condensées)

● Sources

- Le transfert de phase et son utilisation en chimie organique – Caubère

Bon pour exemples en chimie organique mais difficile à lire

- Bruckner

Les meilleurs schémas, dans la partie addition électrophile, et bien expliqué !

- Thermodynamique chimique – Guignard

Exemple de I_2 , page 85

- Thermochimie – Christian Picard
- H-prépa MP-MP*, PT-PT*

Page 30 exercice d'application : partage d'un soluté entre 2 solvants

- Article Techniques de l'ingénieur – référence : J6630 v2

IMPORTANT pour les lanthanides. Peut-être aussi dans le Shriver Atkins ? il y a l'extraction par chromatographie

- Usuel de chimie générale et minérale" Bernard et Busnot

Page 236 pour les valeurs de constantes

● Proposition de plan

- Niveau : L2
- Prérequis
 - 1^{er} et 2^e principes de la thermochimie
 - Potentiel chimique
 - Extraction liquide-liquide
 - SN_1 et SN_2
 - Catalyse homogène
 - Forces intermoléculaires
- Contexte

Les étudiants ont déjà expérimenté l'extraction liquide-liquide en TP, sans savoir pourquoi c'était mieux de faire 3x30 mL plutôt qu'une fois 90 mL par exemple. Cette leçon donne l'occasion de l'expliquer. Je montrerai également d'autres applications.

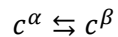
- Introduction

La thermodynamique est la science des équilibres, et une des premières applications de ses concepts est l'étude du transfert de soluté entre différentes phases. La thermo nous permet de connaître l'équilibre entre les différentes phases, mais aussi le sens d'évolution (transferts)

I) Thermodynamique du transfert de phase

1) Equilibre de distribution

Considérons deux phases α et β qui peuvent échanger un constituant c . On cherche à exprimer la condition d'équilibre du système. (Démonstration sur le Wikipédia du potentiel chimique)



On a :

$$dG^\alpha = V^\alpha dp^\alpha - S^\alpha dT^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$dG^\beta = V^\beta dp^\beta - S^\beta dT^\beta + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

A pression constante et température constantes

$$dG = \mu_c^\alpha dn_c^\alpha + \mu_c^\beta dn_c^\beta$$

De plus, on sait que $n_c^\alpha + n_c^\beta = Cte$, donc $dn_c^\alpha + dn_c^\beta = 0$ et :

A l'équilibre, le système n'évolue plus, $dG = 0$

$$\mu_c^\alpha dn_c^\alpha - \mu_c^\beta dn_c^\alpha = 0$$

$$\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta$$

Dans la démonstration, on n'a pas compté le potentiel chimique du solvant, puisque

$$\mu_{solvant} dn_{solvant} = 0$$

Puisque $dn_{solvant} = 0$

On a montré que l'état d'équilibre correspondait à l'égalisation des potentiels chimiques. C'est un résultat général, non limité au transfert de phase

(Passer toute cette partie et passer directement à la constante ?)

On peut généraliser pour N constituants

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$$

$$\mu_N^\alpha = \mu_N^\beta$$

Attention

$$\mu_1^\alpha = \mu_2^\alpha$$

2) Coefficient de partage

L'équilibre est déterminé par une constante comme tout autre équilibre

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{a_c^\beta}{a_c^\alpha}$$

$$K_p = \frac{a_c^\beta}{a_c^\alpha} \cong \frac{C_c^\beta}{C_c^\alpha}$$

K_p est le coefficient de partage

Exemple :

Phénol en solvant orga dans ampoule à décanter + eau

On mesure la concentration après agitation et décantation, on trouve :

$$\alpha: [\phi OH]_{aq} = 0,1013 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\beta: [\phi OH]_{orga} = 0,0705 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\rightarrow K = 0,70$$

II) Applications

1) Extraction liquide-liquide

Déjà vu, mais pourquoi 3x petits volumes, plutôt qu'une fois gros volume ?

Exemple du I_2

On verse I_2 en phase aqueuse dans une ampoule à décanter contenant du cyclohexane. Après agitation et décantation, on a I_2 réparti en solution entre deux solutions : eau et cyclohexane, selon la constante de partage : $K_p = 85$, et on cherche à concentrer I_2 dans la phase orga au maximum, et donc de diminuer la concentration de I_2 en phase aqueuse.

$$[I_2]_{aq} = \frac{[I_2]_{org}}{K_p}$$

$$\frac{n_1}{V_{aq}} = \frac{n_0 - n_1}{V_{org} K_p}$$

L'indice 1 indique la première extraction

$$n_1 \frac{V_{org} K_p}{V_{aq}} + n_1 = n_0$$

$$n_1 \left(\frac{V_{org} K_p}{V_{aq}} + 1 \right) = n_0$$

$$n_1 = \frac{V_{aq}}{V_{org} K_p + V_{aq}} n_0$$

On peut passer en concentration, en remplaçant : $n_1 = [I_2]_1 V_{aq}$, et $n_0 = [I_2]_0 V_{aq}$

$$[I_2]_1 = \frac{V_{aq}}{V_{orga}K_p + V_{aq}} [I_2]_0$$

Exemple :

Pour $V_{aq} = 50 \text{ mL}$, $n_0 = 10^{-3} \text{ mol}$, $V_{org} = 50 \text{ mL}$

$$[I_2]_1 = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Si on fait un deuxième lavage,

$$[I_2]_2 = \frac{V_{aq}}{V_{orga}K_p + V_{aq}} [I_2]_1 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{orga}K_p + V_{aq}} \right)^2 [I_2]_0$$

En généralisant pour N lavages :

$$[I_2]_N = \left(\frac{V_{aq}}{V_{orga}K_p + V_{aq}} \right)^N [I_2]_0$$

Exemple pour $5 \times 10 \text{ mL}$

$$[I_2]_5 = 5,29 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

La concentration dans la phase aqueuse est beaucoup plus faible, on a concentré I_2 dans la phase orga

2) Extraction d'ions métalliques

On utilise des chélateurs comme le 8-hydroxyquinoléine (pas soluble dans l'eau)

Cette molécule forme des chélates avec les métaux. Les métaux libres sont solubles dans l'eau mais pas dans les solvants orga, alors que les chélates formés sont solubles en solvant orga mais pas en solvant aqueux

Schéma de la réaction

$$K = \frac{[MQ_2]_{orga} [H^+]_{aq}^2}{[HQ]_{orga}^2 [M^{2+}]_{aq}}$$

En pratique, on place un large excès de HQ, $[HQ]_{orga}^2$ est donc constante, on peut écrire :

$$K' = \frac{[MQ_2]_{orga} [H^+]_{aq}^2}{[M^{2+}]_{aq}}$$

K' varie énormément entre les différents cations, et on a un paramètre sur lequel jouer pour sélectionner le cation que l'on veut :

→ On fixe le pH avec une solution tampon pour fixer $[H^+]$

DEVELOPPER AVEC LE SITE TECHNIQUES DE L'INGENIEUR très important

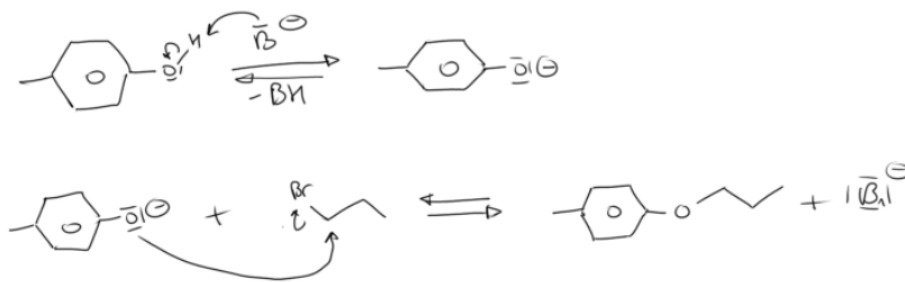
III) Catalyse par transfert de phase

1) Bromure de tétra butyle ammonium

Une autre application très importante est la catalyse. Elle s'est énormément développée.

Elle implique un catalyseur qui sert à transporter le réactif vers la phase où le substrat se trouve.

On étudie la réaction suivant :

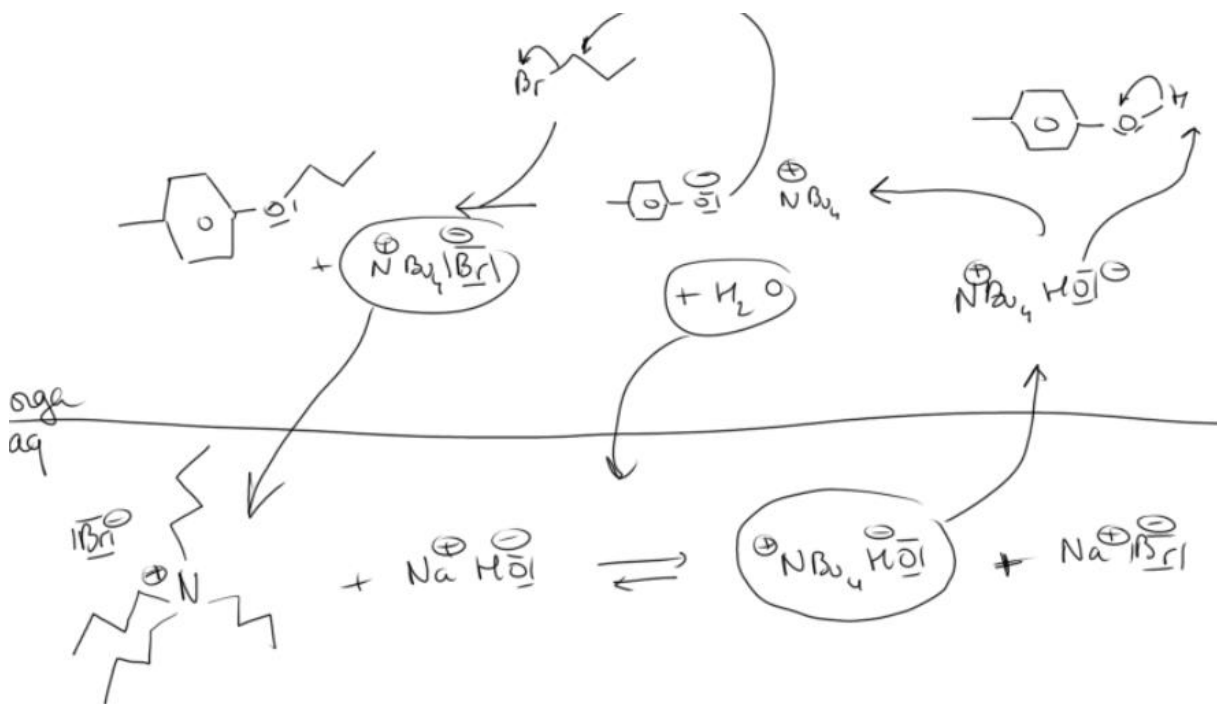


C'est une substitution du brome sur le bromopropane, par le 4-méthyl phénolate.

On aimerait utiliser la soude pour arracher le proton de l'alcool du p-crésol, or, ce dernier est peu soluble dans l'eau. Il faut transférer le HO^- de la phase aqueuse à la phase orga.

Pour cela on utilise le bromure de tétra butyle ammonium comme catalyseur, qui est soluble dans les deux phases.

BIEN FAIRE APPARAÎTRE LE TRANSFERT DE PHASE, le schéma peut être pris dans le bruckner (voir sources)



2) Utilisation d'un éther couronné

Dans le livre Caubière ? Il y un exemple possible aussi dans le Volhardt.

- Conclusion

Chimie verte, économie de solvant (l'eau est le meilleur solvant)

- Commentaires et questions
- TRAITER LA CHROMATO LIQUIDE LIQUIDE

- Décrire les conditions expérimentales de l'extraction de cations, et expliquer pourquoi c'est utilisé (lanthanides) : problème consommation de solvant (ouverture en conclusion sur la chimie verte)
- Si on considère que l'activité = C/C° pour la phase aqueuse, est-ce qu'on peut considérer la même chose pour la phase orga ?

Oui car les ions sont peu/pas solubles dans la phase orga, donc la force ionique est très très faible, donc l'approximation est encore meilleure.

- Relation entre K_p et la solubilité ?

$$K_p = \frac{S_\alpha}{S_\beta}$$

- Développer l'influence du pH en extraction liquide-liquide (extraction du phénol, il faut qu'on soit en milieu acide pour éviter la formation du phénolate qui fausse tout + si on dose par la soude par exemple, il faut que tout soit sous forme phénol pour déprotomer le H)
- Montrer plusieurs catalyseurs, et notamment des éthers couronnés, et expliquer comment ils fonctionnent

LC16 : Utilisation du premier principe pour la détermination de grandeurs physico-chimiques (Principes de la thermodynamique appliqués à la chimie)

● Sources

- H-prépa Thermodynamique Chimique PC-PC*

Le plus important

- Shriver Atkins

Les tableaux de données sont à prendre ici, le cycle de born haber est bien expliqué également

- Skoog

Pas utilisé mais c'est probablement lui qu'il faut utiliser pour la calorimétrie

- Chimie Physique – *Atkins, De Paula*

Pour le schéma de la dsc

- THERMOCHIMIE – Christian Picard

Toute la partie calorimétrie est très bien amenée, et peut être suffisante pour la leçon

Déterminations calorimétriques de $\Delta_r H$ **page 37**, déterminations par la relation de Van't Hoff (**Chapitre 7**), ou par les piles électrochimiques **Chapitre 13**

● Proposition de plan

Température d'une flamme (bien développer le modèle)

Grandeurs standards de formation

Energie réticulaire

Energie de liaisons

- Niveau : L1
- Prérequis
 - Premier principe
 - Enthalpie, capacité calorifique
 - Loi de Hess

- Contexte

Je place cette leçon a la fin de la première année de licence

Les étudiants ont été sensibilisés aux notions introduites par le premier principe de la thermodynamique avec notamment la nécessité de définir l'énergie interne afin de rendre l'énergie totale d'un système conservative. Ils ont vu la notion d'enthalpie et la capacité calorifique

I) Modélisation par un modèle théorique

1) Flamme

Bien développer le modèle

2) Explosion

H-prépa thermodynamique chimique, Application 3 du chapitre 3 sur les grandeurs de réaction

II) Utilisation de grandeurs expérimentales

Choisir les grandeurs qu'on veut, calculs dans le H-prépa, thermodynamique chimique, chapitre « grandeurs de réactions » juste avant les exercices.

1) Enthalpie standard d'ionisation

2) Energie de liaison

3) Energie de réticulation

La traiter impérativement

Cycle de born haber, shriver atkins, pages 52-53 et H-prépa

III) Calorimétrie

1) Mesures à volume constant

En laboratoire, un moyen très simple de mesurer un ΔU lors d'une réaction est de réaliser cette réaction dans une enceinte fermée, indéformable.

On a alors : $\Delta U = Q$

mesurer des énergies de combustion et d'utiliser un appareil appelé **Bombe calorimétrique**. Il se compose d'un récipient solide, d'un thermomètre, et d'un bain-marie. La première étape consiste à calibrer le calorimètre, on peut pour cela, chauffer le calorimètre par une résistance chauffante, on a alors :

$$Q = VIt$$

Si on chauffe pendant 123 s, avec un courant de 1,23 A issu d'une source de 12 V, l'énergie fournie au système est de 1,82 kJ

$$12 \times 1,23 \times 123 = 1820 J$$

Si la température du calorimètre s'élève de 4,47 K, sachant que $\Delta U = Q = C_v \Delta T$

La constante du calorimètre est alors $C_v = \frac{Q}{\Delta T} = 0,407 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour mesurer La bombe est placée dans un bain marie contenant une grande quantité d'eau. L'échantil

Ainsi, si une réaction se produisant dans le calorimètre, élève la température de 3,22 K, on détermine que l'énergie libérée par la réaction est de :

$$0,407 \times 3,22 = 1,31 \text{ kJ}$$

Cette énergie correspond à la variation d'énergie interne lors de la réaction étudiée.

On peut faire le même genre de mesures pour la capacité calorifique d'une espèce, en échauffant celle-ci dans un calorimètre

Physico chimie inorganique (mais pas terrible, prendre une autre source pour la bombe calorimétrique, le Skoog ?)

2) Mesures à pression constante

Calorimètre classique, mesure de l'enthalpie de réaction acide-base. Prendre le mode op dans un bouquin de TP type Cachau Acide Base

3) DSC

Prendre le chimie physique de Atkins, partie « premier principe » le fonctionnement est expliqué → prendre le schéma de l'appareil

Le Skoog ? montrer une application à un polymère semi cristallin

- Conclusion et ouverture

Ouverture sur le second principe de la thermodynamique ?

LC17 : Affinité chimique. Potentiel chimique en phase condensée

(Principes de la thermodynamique appliqués à la chimie)

● Sources

- Chimie Générale - René Didier

ch28-29

- Thermodynamique et cinétiques chimiques - Schuffenecker

Très bien pour le grand II p195-204

- Chimie tout en un PC-PC* - Brunot Fosset

ch2 équilibres chimiques

- Cours de chimie - Bottin Mallet T2

ch3

- H Prépa Thermodynamique chimique
- Thermodynamique chimique - Brénon-Audat

● Proposition de plan

- Niveau : L3
- Prérequis
 - 1er et 2nd principes de la thermodynamique
 - Fonctions d'état
 - Equilibre chimique
- Contexte et introduction

I) Conditions d'évolution d'un système

1) Affinité chimique

Bottin Mallet p53

Pour un équilibre chimique : $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons \nu_k A_k + \nu_l A_l + \dots$

On note :

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$$

Soit à T et P constants, $(dG)_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$

On définit l'affinité chimique du milieu réactionnel :

$$A(T, P, \xi) = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

$$(dG)_{T,P} = -Ad\xi$$

même raisonnement avec toutes les fonctions d'états

2) Critère d'évolution

Didier p785

Système fermé subissant une évolution infiniment lente mais irréversible

$$dU = \delta Q + \delta W = -PdV + \delta Q$$

$$dS = \delta_e S + \delta_c S = \frac{\delta Q}{T} + \delta_c S$$

$$\Rightarrow dU = -PdV + TdS - T\delta_c S$$

Par comparaison : $dU = -PdV + TdS - Ad\xi$

$$\Rightarrow \delta_c S = \frac{A}{T} d\xi$$

La réaction va dans le sens où l'entropie augmente : $\delta_c S \geq 0$

$$\Rightarrow Ad\xi \geq 0$$

Condition d'évolution : $Ad\xi > 0$

si $A > 0, d\xi > 0$: évolution dans le sens direct

si $A < 0, d\xi < 0$: évolution dans le sens indirect

Lorsque le système ne peut plus évoluer, condition d'équilibre : $Ad\xi = 0$

A projeter : tracé de G en fonction de ξ et tracé de A en fonction de ξ (Didier p787)

3) Potentiel chimique et constante d'équilibre

Potentiel chimique définit :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$(dG)_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi$$

Soit l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i = -A$$

Fosset p88-89

Le potentiel chimique pour un corps en phase condensée est défini par : $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \cdot \ln(a_i)$

avec a_i l'activité du composé i et μ_i potentiel chimique standard

$a_i = 1$ pour les corps purs, solides ou solvants

$$a_i = \frac{c_i}{c_{ref}} \text{ pour les solutés}$$

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i = - \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i)) = - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ - RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

On définit l'affinité chimique standard : $A^\circ = - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$

$$A = A^\circ - RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

Quotient de réaction $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$

A l'équilibre $A=0$

$$A^\circ = RT \ln \left(\prod_i (a_i^{eq})^{\nu_i} \right)$$

On définit l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ = -A^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i (a_i^{eq})^{\nu_i} \right) = 0$$

$$\prod_i (a_i^{eq})^{\nu_i} = \exp \left(- \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) = K$$

Par définition, K est une constante d'équilibre grandeur sans dimension associée à une réaction qui ne dépend que de la T°

On retrouve une autre écriture de l'affinité :

$$A = RT \ln \frac{K}{Q}$$

$Q > K \Rightarrow A < 0$ sens indirect

$Q < K \Rightarrow A > 0$ sens direct

$Q = K \Rightarrow$ équilibre

II) Evolution d'un système

1) Perturbation d'équilibre pour un système fermé

- Influence de la température (Pression constante) (Fosset p90-91)

Dissolution de I₂ dans l'eau : $I_2(s) \rightleftharpoons I_2(aq)$

$$K = \frac{[I_2]}{c_{ref}}$$

On remarque que plus on augmente la température et plus la quantité de I₂ dissous augmente : (ex Fosset p 91)

T (°C)	0	20	30	40
s (g.L ⁻¹)	0.165	0.296	0.400	0.550

Comment expliquer cette évolution ?

D'après la loi de Gibbs Helmholtz : $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$ et $\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Relation de Van't Hoff : l'effet de la température sur la constante d'équilibre est donc lié au signe de l'enthalpie standard de réaction.

Bottin Mallet p 72

$$\frac{A}{T} = R \ln \frac{K}{Q}$$

$d\left(\frac{A}{T}\right) = R d(\ln K)$ car Q indépendant de T

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = R \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT = \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} dT$$

$d\left(\frac{A}{T}\right) = \frac{dA}{T} - A \frac{dT}{T^2} = \frac{dA}{T}$ car à l'équilibre initialement A=0

$$dA = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} dT$$

Si la réaction est exothermique, $\Delta_r H^\circ < 0$: dT > 0 (T° augmente), dA < 0 sens indirect et si dT < 0 (T° diminue), dA > 0 sens direct

Si la réaction est endothermique, $\Delta_r H^\circ > 0$: dT > 0 (T° augmente), dA > 0 direct et si dT < 0 (T° diminue), dA < 0 indirect

Donc dissolution de I₂ endothermique : $\Delta_r H^\circ = 21.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Si réaction athermique, la température n'est pas facteur d'équilibre

- Influence de la pression (T constante)

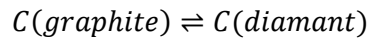
Brénon p163

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,n_i} = - \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i}$$

avec $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V_i$ (volume molaire)

$$dA = -\Delta_r V dP$$

ex : Brénon p165



$$\Delta_r V = V^\circ(\text{diamant}) - V^\circ(\text{graphite}) = -1.89 * 10^{-6} \text{m}^3$$

$\Delta_r V$ terme très faible, une faible variation de pression n'a pas un effet mesurable sur l'équilibre

Une très importante variation de pression, $dA > 0$ donc $d\xi > 0$ peut entrainer la rupture avec transformation du graphite en diamant (1955 chauffage de C à 2300K et 10^5 bar)

Pour les phases condensés qu'on considère incompressibles, la pression n'est pas un facteur d'équilibre

2) Ajout d'un constituant

- Constituant actif (soluté) Brénon p171
- Constituant inactif (solvant) Brénon p174

Voir Schuffenecker et Didier (p824-828)

Osмосе ??

2 compartiments séparés par une membrane semi perméable au solvant A, imperméable à un soluté B

Etat initial : compartiments remplis de solvants de chaque côté

Condition d'équilibre fondamental : $A = 0$

$$- \sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

Soit un constituant A existant dans deux phases ϕ_1 et ϕ_2

$$-\mu_A^{\phi_1} + \mu_A^{\phi_2} = 0 \text{ soit } \mu_A^{\phi_1} = \mu_A^{\phi_2} \text{ à l'équilibre}$$

Si ajout d'un constituant dans compartiment 2 :

$$\mu_A^{\phi_1} \neq \mu_A^{\phi_2}$$

Compartiment 1 $\mu_A^{\phi_1} = \mu_A^\circ$ potentiel chimique du solvant pur

Compartiment 2 $\mu_A^{\phi_2} = \mu_A^\circ + RT \ln x_A$

Système évolue avec passage de molécules A dans compartiment 2 : osmose

Pour s'opposer à cette tendance et garder l'équilibre, on applique une pression supplémentaire Π sur le compartiment 2

$$\mu_A^{\phi_1}(P) = \mu_A^{\phi_2}(P + \Pi)$$

$$\mu_A^\circ(P) = \mu_A^\circ(P + \Pi) + RT \ln x_A$$

L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un liquide s'obtient en reprenant l'expression de l'énergie de Gibbs fonction de la pression : $G(P_f) = G(P_i) + \int_{P_i}^{P_f} V \cdot dP$

Hypothèse : fluide incompressible donc V_s constant

$$\mu_A^\circ(P + \Pi) = \mu_A^\circ(P) + \int_P^{P+\Pi} V_A \cdot dP = \mu_A^\circ(P) + \Pi * V_A \quad \text{avec } V_s \text{ volume molaire partiel du solvant}$$

$$\text{Condition d'équilibre : } \mu_A^\circ(P) = \mu_A^\circ(P) + \Pi * V_A + RT \ln x_A \quad \text{donc } \Pi * V_A = -RT \ln x_A$$

Or $x_A = 1 - x_B$ Si on considère la solution très diluée : $x_B \rightarrow 0$ et $\lim_{x_A \rightarrow 0} (\ln(1 - x_B)) = -x_B$

On obtient donc $\Pi * V_A \approx RT * x_B$ or $x_B = \frac{n_B}{n} \approx \frac{n_B}{n_A}$ et $n_A * V_A \approx V$ volume total de la solution

$\Pi * V \approx RT * n_B$ ou $\Pi \approx RT * [B]$ Relation de Van't Hoff (toutes les concentrations en soluté sont à prendre en compte)

• Proposition de plan (2)

- Introduction

En chimie, nécessité d'introduire un nouveau paramètre : les quantités de matières

I) Potentiel chimique

1) Grandeur molaire partielle

Faire toutes les démonstrations avec le volume partiel : chimie physique Atkins et De Paula

Enthalpie libre molaire partielle = potentiel chimique

= grandeur intensive

2) L'activité

Définir l'activité

3) Grandeur de référence

II) Affinité chimique

1) Définition de l'affinité chimique

Définition à partir du $\Delta_r G$

Montrer qu'on retrouve A en fonction des autres fonctions thermo

2) Second principe de la thermochimie

Tracé $G=f(\xi)$

Influence de T et P

Le Chatelier

3) Constante d'équilibre

III) Applications

1) Transfert de phase

2) Graphite et diamant

Rupture d'équilibre : glace à $T > 0$ (tracé de $G=f(\xi)$)

LC18 : L'osmose ; principe et applications

(Principes de la thermodynamique appliqués à la chimie)

● Sources

- Atkins *Chimie Physique*
- Fosset *Chimie Tout en un PC PC** (activité documentaire p58)
- Techniques de l'ingénieur : Osmométrie et Dessalement de l'eau de mer

● Proposition de plan

- Niveau : L3
- Prérequis
 - Potentiel chimique, énergie de Gibbs
 - Solutions idéales, solutions réelles
 - Principes de la thermodynamique
 - Polymères
- Introduction

Cette leçon intervient en 3ème année de licence, elle permet d'illustrer les notions vues par l'étudiant en thermochimie telles que le potentiel chimique des solutions et l'application du premier et du second principe. Elle fait suite aux autres propriétés colligatives telles que l'élévation de la température d'ébullition et l'abaissement de la température de fusion lors de l'étude des solutions. L'osmométrie est également une méthode utilisée pour caractériser des polymères, la leçon peut être placée dans ce contexte et illustrée par un exemple de détermination de la masse moyenne en nombre d'un polymère. L'osmose est un phénomène qui peut être étudiée en chimie industrielle (dessalement des eaux de mer) ou en chimie du vivant (osmose dans les cellules végétales). L'osmose sera étudiée dans le cas des solutions idéales, pour les solutions non idéales l'équation du viriel sera admise.

EXP introductive : pomme de terre avec 3 trous contenant eau (colorée), sel et sérum phy (l'eau disparaît, apparition d'eau dans le sel, pas de variation dans le sérum phy)

<https://www.youtube.com/watch?v=QvddC9-AYqM>

I) Osmose

1) Principe

Schéma de l'osmose (Atkins p139)

Phénomène d'osmose : passage du solvant pur vers la solution séparée par une membrane semi perméable (attention aux questions). Elle laisse passer le solvant mais non le soluté. La membrane

peut comporter des trous microscopiques pour laisser passer les molécules d'eau mais pas les ions ni d'autres plus grosses molécules.

Phénomène découvert en 1826 par Henri Dutrochet

La pression osmotique correspond à la pression que l'on doit appliquer à la solution pour stopper l'écoulement et que les deux compartiments soient en équilibre.

2) Condition d'équilibre

L'équilibre est atteint quand les potentiels du solvant s'égalisent entre les deux compartiments, il n'y a plus d'écoulement :

Notations : S solvant et A soluté

$$\mu_S(\text{solvant dans la solution à la pression } P + \Pi) = \mu_S(\text{solvant pur à la pression } P)$$

$\mu_S^*(P)$ potentiel chimique du solvant pur

$$\mu_S(x_S, P + \Pi) = \mu_S^*(P + \Pi) + RT \ln x_S \text{ potentiel chimique du solvant en solution}$$

$$\text{Condition d'équilibre } \mu_S^*(P) = \mu_S(x_S, P + \Pi)$$

3) Loi de Van't Hoff

La condition d'équilibre permet d'établir l'équation de Van't Hoff qui relie la pression osmotique à la concentration en soluté. Cette loi est établie selon une condition : pour des solutions suffisamment diluées pour se comporter comme des solutions idéales.

L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un liquide s'obtient en reprenant l'expression de l'énergie de Gibbs fonction de la pression : $G(P_f) = G(P_i) + \int_{P_i}^{P_f} V \cdot dP$

Hypothèse : fluide incompressible donc V_S constant

$$\mu_S^*(P + \Pi) = \mu_S^*(P) + \int_P^{P+\Pi} V_S \cdot dP = \mu_S^*(P) + \Pi * V_S \quad \text{avec } V_S \text{ volume molaire partiel du solvant}$$

$$\text{Condition d'équilibre : } \mu_S^*(P) = \mu_S^*(P) + \Pi * V_S + RT \ln x_S \quad \text{donc } \Pi * V_S = -RT \ln x_S$$

$$\text{Or } x_S = 1 - x_A \quad \text{Si on considère la solution très diluée : } x_A \rightarrow 0 \quad \text{et } \lim_{x_A \rightarrow 0} (\ln(1 - x_A)) = -x_A$$

$$\text{On obtient donc } \Pi * V_S \approx RT * x_A \quad \text{or } x_A = \frac{n_A}{n} \approx \frac{n_A}{n_S} \quad \text{et } n_S * V_S \approx V \text{ volume total de la solution}$$

$\Pi * V \approx RT * n_A$ ou $\Pi \approx RT * [A]$ Relation de Van't Hoff (toutes les concentrations en soluté sont à prendre en compte)

Une des applications les plus courantes : osmométrie qui permet de mesurer les masses molaires des protéines et polymères.

II) Osmométrie : mesure des masses molaires

1) Ecart à l'idéalité

En raison de leur grande taille, la mise en solution des macromolécules déplace un volume de solvant trop important pour que les solutions soient considérées comme idéales.

$$(\ln(1 - x_A)) \neq -x_A \text{ pour des concentrations plus élevées}$$

Cet écart à l'idéalité est pris en compte en étendant l'équation de Van't Hoff par un développement du viriel :

$\Pi = [A]RT(1 + B_2 [A] + \dots)$ avec B_2 coefficient du viriel

$$\Pi = C_2 RT * \left(\frac{1}{M_n} + \frac{B_2 C_2}{M_n^2} + \dots \right)$$

avec C_2 concentration massique du polymère et M_n masse molaire en nombre

$$\Pi = C_2 RT * \left(\frac{1}{M_n} + A_2 C_2 + \dots \right)$$

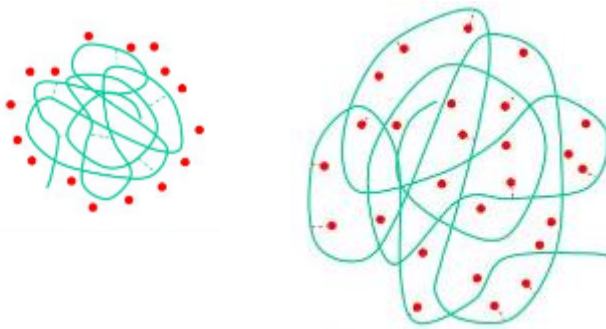
A_2 coefficient du viriel proportionnel à $\left(\frac{1}{2} - \chi_{12} \right)$

χ_{12} représente une mesure de l'interaction polymère solvant et permet de déterminer si un solvant est bon ou mauvais

Attention détailler termes bon mauvais et théta

mauvais solvant $A_2 < 0$

bon solvant $A_2 > 0$



solvant intermédiaire : solvant θ pour lequel $A_2 = 0$

2) Application directe

Exemple (Fosset p64)

Solutions de PMMA à 298 K dans deux solvants, mesure de la pression osmotique en fonction de la concentration massique

c (g.dm ⁻³)	5	10	20	30
Π (Benzène)(Pa)	110	252	610	1084
Π (Acétone)(Pa)	136	330	942	1854

La pression osmotique est donnée selon la formule :

$$\Pi = cRT * \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c + \dots \right)$$

$$\frac{\Pi}{c} = RT * \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c + \dots \right)$$

T1 : On trace donc Π/c en fonction de c pour déterminer M_n la masse molaire du polymère et l'efficacité du solvant

$$b_1 = \frac{RT}{M_{n_1}} = 19.37 \Rightarrow M_{n_1} = 127.8 \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$b_2 = \frac{RT}{M_{n_2}} = 19.61 \Rightarrow M_{n_2} = 126.3 \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$M_n = 127.1 \text{ kg.mol}^{-1}$$

Comparaison des A_2 :

Pour acétone 1.394 et pour benzène 0.559, l'acétone est un meilleur solvant que le benzène pour le PMMA

III) Osmose inverse : dessalement de l'eau de mer

Le procédé d'osmose inverse consiste à forcer le déplacement du solvant du compartiment le plus concentré vers le moins concentré

Schéma : compartiment β le plus concentré et compartiment α le moins concentré

Flèches osmose et osmose inverse

Pour obtenir une osmose inverse il faut imposer : $\mu(P^\beta) > \mu(P^\alpha)$

$$\mu^*(P^\beta) + RT \ln(x_\beta) > \mu^*(P^\alpha) + RT \ln(x_\alpha)$$

$$\mu^*(P^\beta) - \mu^*(P^\alpha) > RT \ln \frac{x_\alpha}{x_\beta}$$

$$V_m(P^\beta - P^\alpha) > RT \ln \frac{x_\alpha}{x_\beta} \Rightarrow P^\beta - P^\alpha > \frac{RT}{V_m} \ln \frac{x_\alpha}{x_\beta}$$

Or $x_\alpha = 1 - x_A^\alpha$ et $x_\beta = 1 - x_A^\beta$

Pour une solution diluée :

$$\ln \frac{1 - x_A^\alpha}{1 - x_A^\beta} \approx x_A^\beta - x_A^\alpha$$

$$P^\beta - P^\alpha > \frac{RT}{V_m} (x_A^\beta - x_A^\alpha)$$

$$\frac{x_A}{V_m} \approx \frac{n_A}{V} = c$$

$$P^\beta - P^\alpha > RT(c^\beta - c^\alpha)$$

Si la concentration dans le compartiment α est nulle, on retrouve la pression osmotique, la pression à appliquer doit être supérieure à la pression osmotique pour déclencher l'osmose inverse.

Ce principe est utilisé dans le dessalement des eaux de mer : 3 schémas, initialement, osmose et osmose inverse

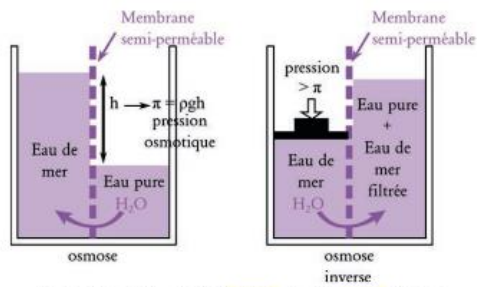


Figure 4.1 : Principe de l'osmose et de l'osmose inverse

Salinité de l'eau de mer : $35\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

$M(\text{NaCl}) = 58.5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pression minimale à appliquer : $\Delta P = 29.6\text{ hPa}$ (correspond à la pression osmotique)

Dans la pratique application d'une pression de 50 à 80 bars

Comparaison avec autre procédé : $3,5\text{ kWh}$ par m^3 contre 15 kWh par m^3 pour la distillation (site connaissance des énergies) => Pas nécessaire de chauffer ! contrairement à la distillation

Energie dépensée dépend de la salinité de l'eau mais obtention d'une eau plus salée (500mg/L) qu'avec la distillation (50mg/L)

Taux de conversion meilleur : environ 2m^3 pour produire 1m^3

Prétraitement pour augmenter la durée de vie de la membrane (chloration, filtration, antitartre et déchloration)

- Documents

Documents à projeter « LC18_documents.pdf »

Feuille Excel « LC18.xlsx »

LC19 : Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel

(Aspects cinétiques de la réactivité en chimie)

● Sources

- Clayden

Partie complète sur la détermination des mécanismes

- Guignard ?
- Picard ?
- Carey Sundberg ?

● Proposition de plan

- Niveau : L2
- PR
- Profils énergétiques des réactions
- Introduction

Le chimiste a des outils pour comprendre les réactions. Bien souvent dans l'histoire, le chimiste s'est trompé sur la structure d'un réactif, celle-ci ayant été plus tard corrigée (ferrocène). Cependant aujourd'hui avec toutes les techniques de sondage de la matière (spectroscopie vibrationnelle, RMN, etc), les structures des réactifs et produits sont moins difficiles à deviner qu'auparavant.

La détermination du mécanisme réactionnel est-elle toujours plus compliquée, et bien que les différentes techniques rendent cette étude plus facile qu'avant, elle demande un grand effort de mise au point expérimental, et les mécanismes restent parfois inconnus.

I) Principes de l'étude de cinétique (changer voir commentaires)

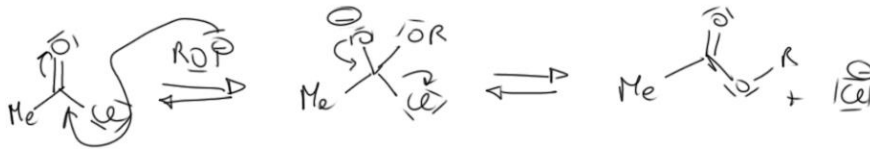
1) Formation d'esters : Intermédiaire tétraédrique

(Clayden **page 258**)

Si on essaye de former un ester en faisant réagir un alcoolate avec un chlorure d'acétyle, on obtient l'équation de vitesse expérimentale suivante :

$$v = k[\text{MeCOCl}][\text{RO}^-]$$

Ce qui indique que le chlorure d'acyle et l'alcoolate réagissent lors de l'étape cinétiquement déterminante. Le mécanisme a depuis longtemps été identifié comme étant le suivant :



La première étape est l'étape cinétiquement déterminante. On a un ordre 1 pour les deux réactifs, soit une réaction d'ordre 2. On obtient le diagramme d'énergie suivant, avec l'énergie de l'intermédiaire réactionnel tétraédrique plus haut en énergie.

Diagramme d'énergie, Clayden **page 259**

2) Formation d'ester : intermédiaire acylium

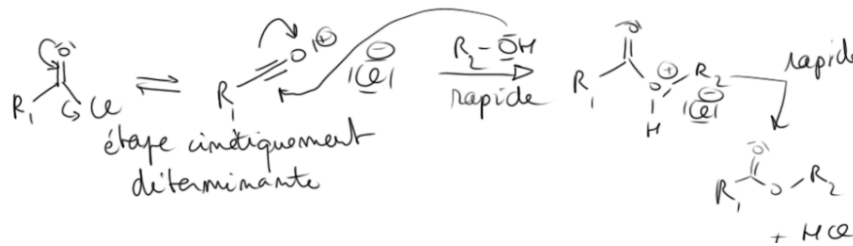
Si on change un peu les conditions réactionnelles :

- On chauffe le mélange chlorure d'acyle + alcool en milieu neutre

Cette fois-ci, on observe une vitesse de réaction différente, d'ordre 1 :

$$v = k[RCOCl]$$

La vitesse ne dépend plus de la concentration en alcool. Le mécanisme est le suivant :



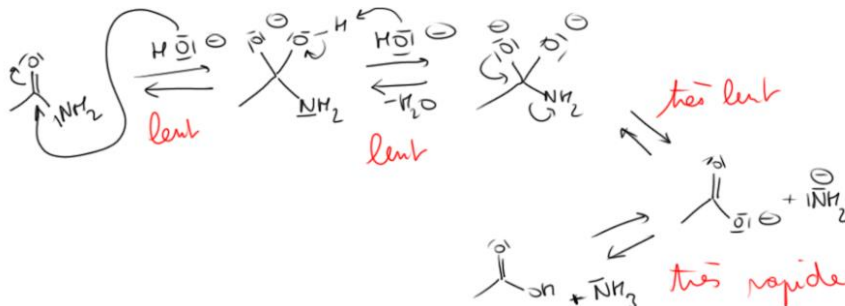
Dans ce mécanisme, l'intermédiaire est le cation acylium, sa formation est l'étape cinétiquement déterminante, la vitesse globale de la réaction ne dépend donc que de la concentration en chlorure d'acyle.

Diagramme Clayden, **page 260**

3) Réactions d'ordre global supérieur à 2

Attention, on peut avoir un ordre global de 3 ou 4 pour d'autres réactions, comme l'hydrolyse des amides par catalyse basique, ce qui ne veut pas dire que 3 ou 4 molécules interagissent dans l'état de transition.

Exemple de l'hydrolyse des amides :



L'étape cinétiquement déterminante est le départ de NH_2^- , c'est un très mauvais groupe partant, on devrait observer :

$$v = k_1[Dianion]$$

Or, $[Dianion] = K_2[Monoanion][HO^-]$, et $[Monoanion] = K_1[Amide][HO^-]$

Au final, on observe expérimentalement l'équation de vitesse :

$$v = k_1K_2K_2[Amide][HO^-]^2$$

Soit :

$$v = k_{app}[Amide][HO^-]^2$$

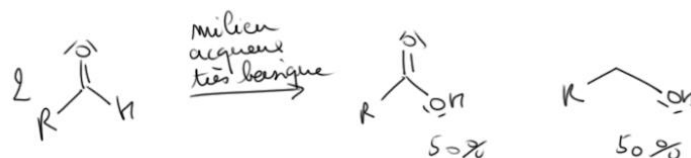
Attention, obtenir ces lois de vitesses par l'expérience, n'est pas une preuve du mécanisme. On ne peut jamais prouver qu'un mécanisme a lieu, on ne peut que prouver qu'il n'a pas lieu par ces techniques.

Ainsi, lorsque l'on cherche trouver le mécanisme d'une réaction, on commence d'abord par en proposer un, le but étant alors d'essayer de prouver qu'il est faux.

II) Réaction de Cannizzaro

Je propose d'illustrer mon propos avec la détermination du mécanisme de la réaction de Cannizzaro, nous ferons plusieurs hypothèses de mécanismes et les confronteront aux observations expérimentales

Réaction étudiée ici : Cannizzaro, un aldéhyde en milieu très basique, peut donner un 50% d'alcool, et 50% d'acide carboxylique. Il y a eu oxydation de 50% de l'aldéhyde, et réduction des autres 50%, c'est-à-dire, une dismutation :

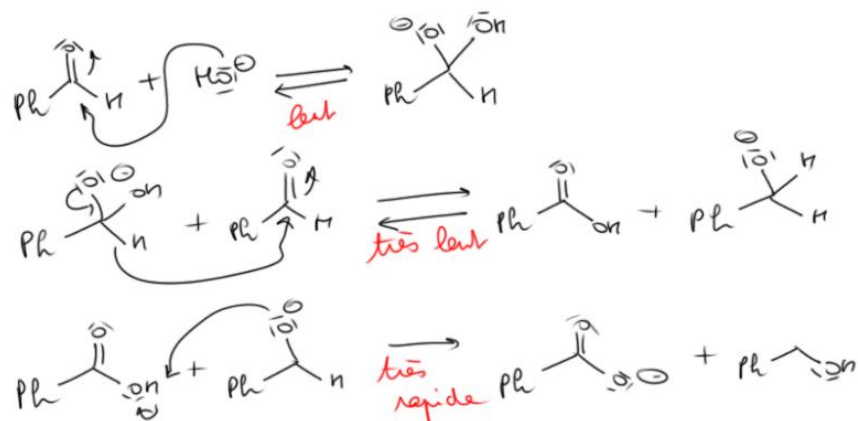


Au début on a supposé un mécanisme radicalaire, par réaction en chaîne. Dans ce type de mécanisme, l'étape cinétiquement déterminante est la formation du premier radical, les radicaux étant des espèces très réactives, elles réagissent ensuite très rapidement.

Or, par l'expérience, on a montré que l'ajout d'initiateurs de radicaux dans le milieu n'avait aucun effet sur la vitesse de la réaction, cela indique donc que le mécanisme est incorrect.

1) Intermédiaire monoanion

Lorsqu'on réalise Cannizzaro sur le benzaldéhyde, on peut supposer le mécanisme suivant :



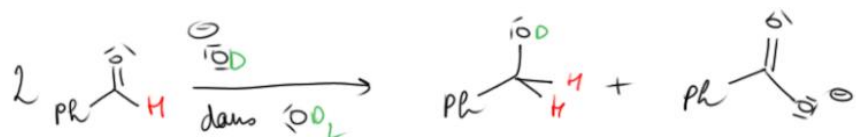
On observe expérimentalement une loi de vitesse de type :

$$v = k_1[PhCHO]^2[HO^-]$$

Cette loi est compatible avec le mécanisme proposé.

De plus, un nouvel outil peut être utilisé ici : le marquage isotopique

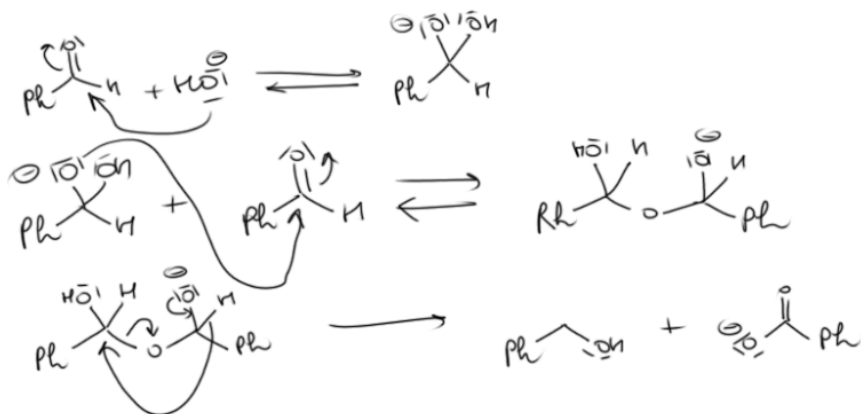
Si on réalise la réaction dans l'eau deutérée, on observe le bilan suivant par RMN :



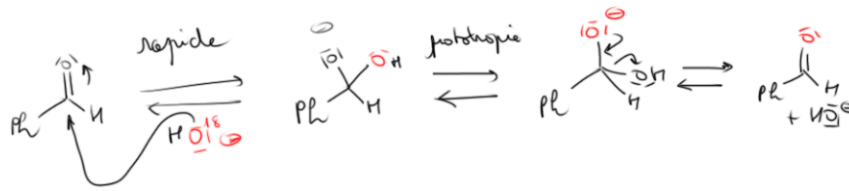
Cela indique que l'hydrogène qui a réalisé la réduction vient de l'aldéhyde, ce qui est conforme avec le mécanisme proposé.

2) Intermédiaire dimère

Le problème maintenant, est qu'un autre mécanisme serait conforme avec toutes ces observations



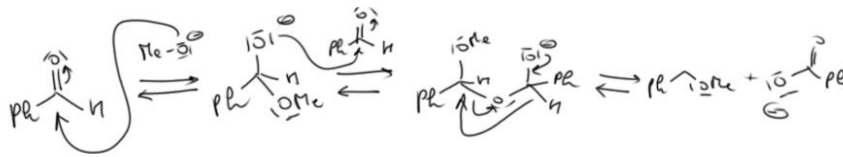
On sait que l'étape une ne peut pas être déterminante car si on réalise la réaction dans H_2O^{18} , on constate par spectrométrie de masse, que la réaction :



Se produit bien plus vite que la réaction de Cannizzaro.

C'est donc l'étape 2 ou 3 qui sont les étapes déterminantes. Or, dans les deux cas on obtiendrait la loi de vitesse obtenue par l'expérience.

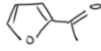
Un autre moyen de tester cette hypothèse est de changer de réactifs. La réaction de Cannizzaro fonctionne également, si on utilise le méthanolate au lieu de HO^- , dans le méthanol. Si le mécanisme était correct, on aurait :



Ce qui est incorrect, car dans ces conditions, on observe également un alcool, et non un éther benzylique. De plus, l'éther benzylique est stable dans ces conditions, et ne forme pas un alcool benzylique. Le mécanisme est donc incorrect.

3) Mécanisme accepté

D'autres mécanismes ont été proposés, dont un qui a résisté pendant très longtemps et qui a fini par être invalidé. Au final, seul le premier mécanisme ne peut être invalidé, et il est même conforté par une nouvelle donnée expérimentale.

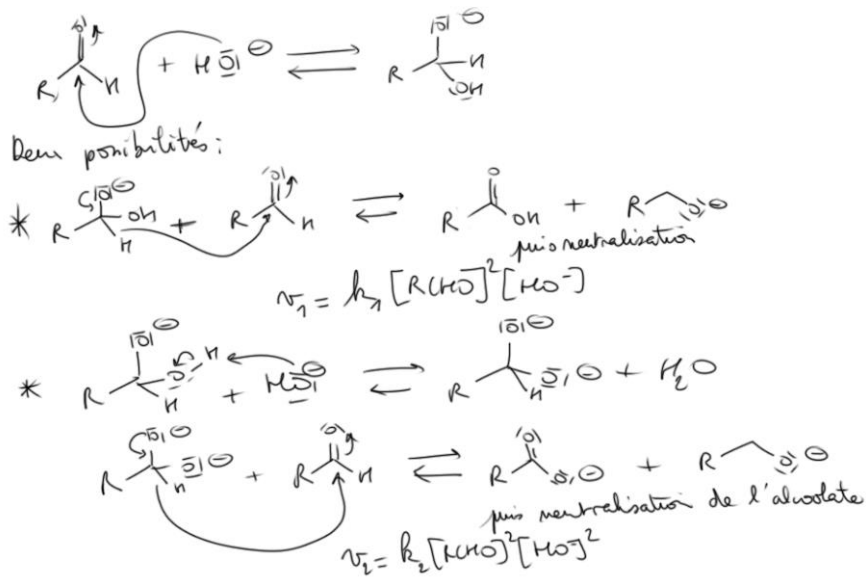
En effet, pour d'autres aldéhydes, comme le formaldéhyde, ou le furfural  à très haute concentration de base, on observe :

$$v = k_2[RCHO]^2[HO^-]^2$$

Et pour de plus faibles concentrations de base, on a un mix des deux types

$$v = k_3[RCHO]^2[HO^-] + k_4[RCHO]^2[HO^-]^2$$

Cet ordre 2 par rapport à HO^- a déjà été rencontré dans cette leçon, c'est le passage par un intermédiaire dianion, ce qui nous donne 2 mécanismes qui peuvent se produire en fonction des réactifs utilisés et de leur concentration



- Conclusion et ouverture

- En fait, même cette dernière proposition trouve quelques contradictions expérimentales.

En effet, en réalisant la réaction en suivant par RPE, une technique qui permet de suivre les radicaux, on observe l'apparition du radical, le mec que l'on obtiendrait en faisant la réduction par du sodium métallique. La présence de ce radical n'indique pas forcément que le mécanisme est radicalaire cependant, on observe en effet souvent des radicaux formés lors de mécanismes ioniques, et peu de scientifiques aujourd'hui mettent en doute le mécanisme que l'on a proposé. Cependant, ce résultat indique que la détermination d'un mécanisme peut toujours être mis en doute par de nouvelles preuves expérimentales.

- L'étude de la réaction de Cannizzaro a peu donné place à l'utilisation du marquage isotopique, cependant je pourrai revenir sur l'utilité de cette technique centrale en détermination de mécanismes, en l'illustration par la détermination du mécanisme de la substitution nucléophile aromatique

- Commentaires et questions

- Spectrométrie de masse : difficile en L2, pas prérequis ?
- SN_1, SN_2 En prérequis ?
- Polarimétrie !
- Changer le plan
- l) Techniques d'études (?)
 - 1) Polarimétrie
 - 2) Cinétique (ne traiter que l'exemple 3 dianion)
 - 3) Isotopique (esterification)
- Pour Cannizzaro, dire que si il n'y a pas de H en alpha, pas d'énolisation IMPORTANT
- Mentionner le postulat de Hammond
- Inhibiteurs de radicaux pas initiateurs ! (dans l'étude cinétique cannizzaro au début)
- Prouver que les transferts de protons : acide base = très très rapide
- Il y a plusieurs mécanismes en compétition (rarement 100 % SN_1 ou SN_2)
- Donner des valeurs numériques

- Passer plus de temps sur le mécanisme dimère et ajouter la version du mécanisme différente traitée par le Clayden (?) attention à ce que ça ne soit pas trop long

LC20 : Catalyse en synthèse organique

(Aspects cinétiques de la réactivité en chimie)

- Sources

- Chimie organométallique et catalyse – Astruc

Chapitre complet sur la catalyse en organique, bon pour l'introduction et l'ouverture

- Cinétique et catalyse – Scacchi, Bouchy, Foucaut, Zahraa, Fournet

Bon chapitre cinétique sur la catalyse acido-basique de brønsted et de Lewis. Etude cinétique sur la catalyse négative lors de la pyrolyse d'hydrocarbures. Gros problème : pas d'exemples complet (pas de calcul d' E_a , ni de $\Delta_r G$, etc

- Clayden

Quelques exemples traités, mais la cinétique est rarement développée

- Shriver-Atkins

Cycle du procédé de Monsanto bien fait, et quelques chiffres de l'industrie

- Proposition de plan (1), à faire

I) Catalyse acido-basique

- 1) Brønsted
- 2) Lewis

II) Catalyse de coordination

- 1) Heck
- 2) Monsanto

III) Hydrogénation catalytique

- Ouverture sur la catalyse enzymatique

- Proposition de plan (2), faire plutôt (1)

- Niveau : L2
- PR :
 - Aspects énergétiques de la catalyse homogène
 - Grandeurs thermodynamiques
 - Chimie organométallique

- Contexte

Cours qui introduit la catalyse homogène en chimie organique. Permet d'ouvrir la voie à l'étude de la chimie organométallique.

- Introduction

Catalyse = la catalyse modifie le chemin réactionnel, c'est-à-dire la cinétique. Le catalyseur ne joue pas sur la thermodynamique. Il ne permet pas à une réaction thermodynamiquement impossible de se produire

Restreint ici à la catalyse homogène = réactifs et catalyseurs dans la même phase

Il existe un très grand nombre de types de catalyse différents, on peut citer par exemple :

- Acido-basique
- Nucléophile
- Enzymatique
- Electrocatalyse
- ...

Notons que la catalyse s'inscrit dans le contexte de la chimie verte dont les 12 principes, émis au début des années 1990, sont destinés à rendre la chimie écologiquement acceptable et économiquement avantageuse :

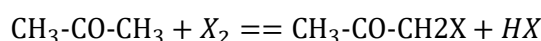
- Economie d'énergie : plus basses T° et pression
- Economie d'atome (processus non stoechiométriques)

I) Catalyse acido-basique

1) Spécifique

Scacchi, Bouchy, Foucaut **PAGE 297**

Exemple pour illustrer : l'halogénéation de l'acétone dans l'eau. Avec X = Br ou I (ça ne change rien à la démonstration)



On constate par l'expérience que

- La réaction est d'ordre 1 par rapport à l'acétone
- La réaction est d'ordre 0 par rapport à X₂
- Elle est catalysée par les ions H₃O⁺ ou HO⁻

On a donc une loi de vitesse expérimentale : $v = k_{app}[\text{acétone}]$

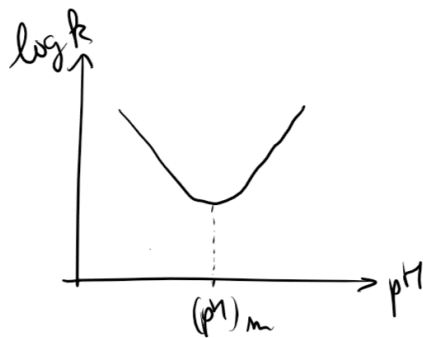
En fait, on a : $k_{app} = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{HO^-}[HO^-]$

Avec k₀ la constante de vitesse de la réaction spontanée en milieu neutre

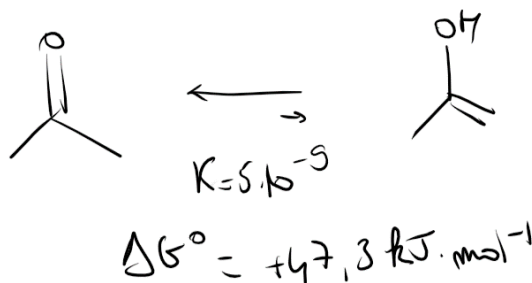
Sachant que k_{app} admet un minimum en milieu neutre, et en exprimant le Ke, on a :

$$\frac{\partial k_{app}}{\partial [H_3O^+]} = 0 = k_{H^+} - \frac{k_{HO^-}}{[H_3O^+]^2} Ke$$

$$[H_3O^+]_m = \sqrt{\frac{k_{HO} - Ke}{k_{H^+}}}$$

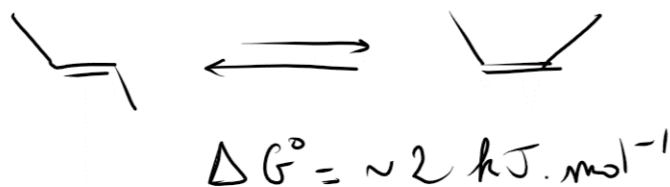


En fait le mécanisme doit faire intervenir la forme énol de l'acétone



(Volhardt **page 865** pour les valeurs de K et ΔG°)

La catalyse acido-basique s'applique pour toutes sortes de réactions : exemple, isomérisation du but-2-ène : (Clayden **page 254**)



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

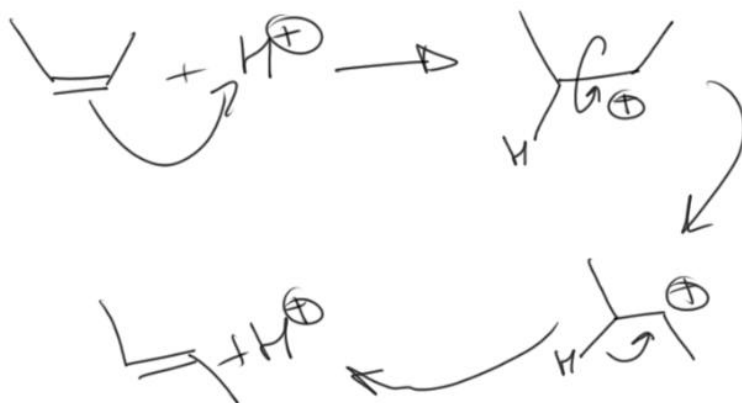
$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = 0,45$$

$$\text{Soit } K = \frac{[cis]}{[trans]} = 0,45 \rightarrow [cis] = 0,45[trans]$$

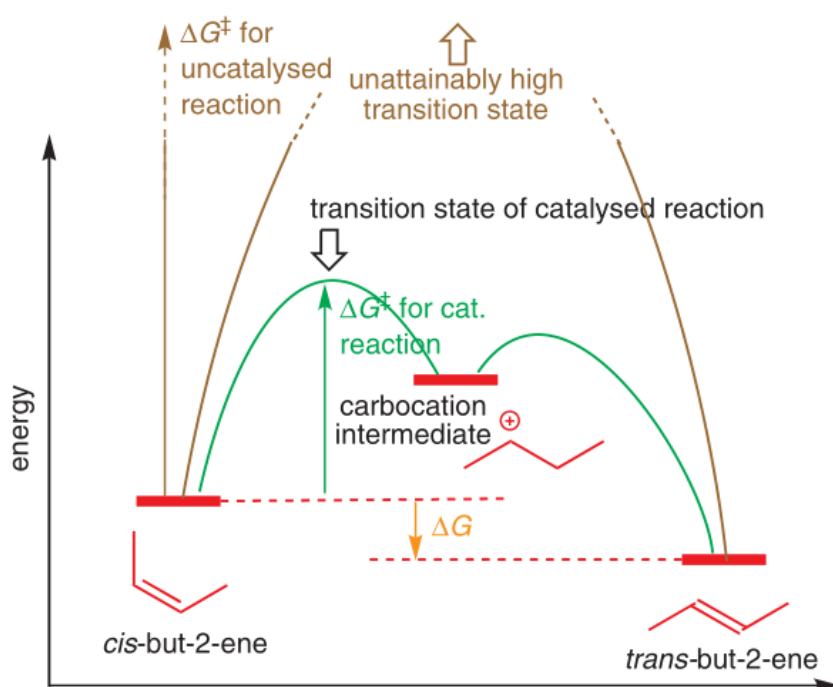
Soit un rapport de 2 tiers / 1 tiers en faveur du trans.

Cependant l'énergie d'activation pour passer du cis au trans est de 260 kJ.mol^{-1} , ce qui est énorme. Le temps de demi vie du cis-but-2-ène serait alors de 10^{25} ans à température ambiante.

En milieu acide, l'alcène peut réagir :



H⁺ est ici un catalyseur qui offre un autre chemin à la réaction d'isomérisation du but-2-ène. Le diagramme d'énergie est le suivant :

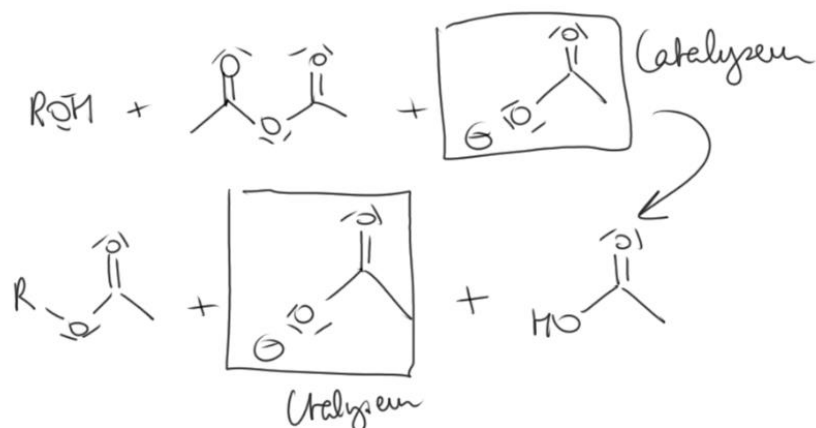


(Document 1) Clayden, isomérisation du but-2-ène

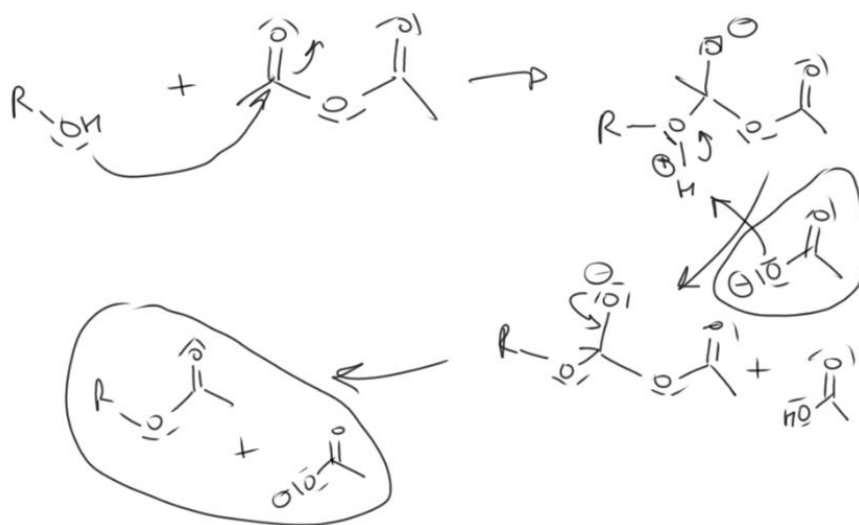
L'isomérisation n'est pas souhaitée en synthèse organique, ici on a donc un exemple de catalyse indésirable.

2) Généralisée

Le raisonnement a été fait sur la catalyse acido-basique dite « spécifique », c'est-à-dire utilisant un acide ou une base forte. En fait on a aussi possibilité d'avoir une catalyse acido-basique, dite « généralisée », c'est-à-dire utilisant un acide ou base faible.

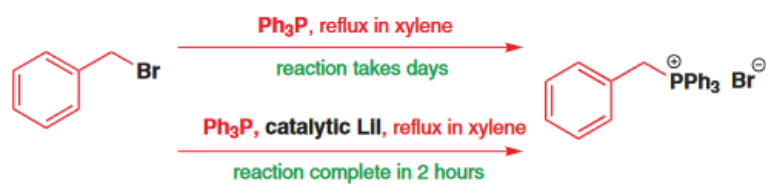


A première vue, l'acétate ne peut pas déprotoner l'alcool ROH, (pKa = 15 contre 4,7 pour AcOH). En fait, l'acétate déprotonne l'intermédiaire réactionnel (CLAYDEN, **page 1057**)



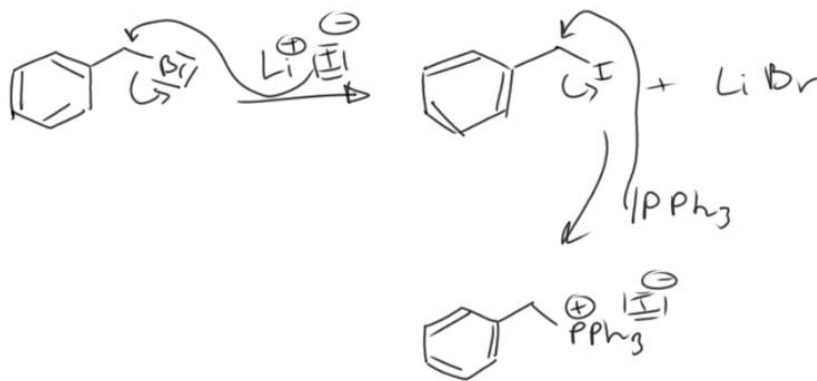
II) Nucléophile

Un exemple simple est la synthèse de sels de phosphonium.



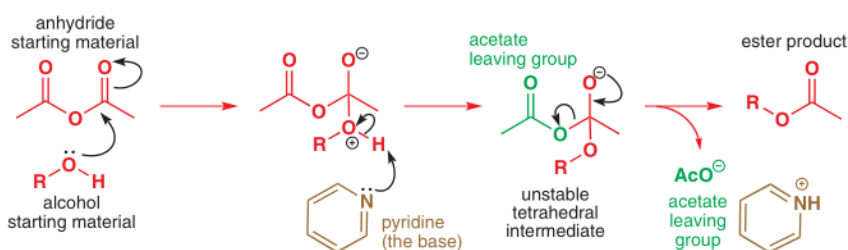
Source : Clayden

L'ajout de *LiI* donne :



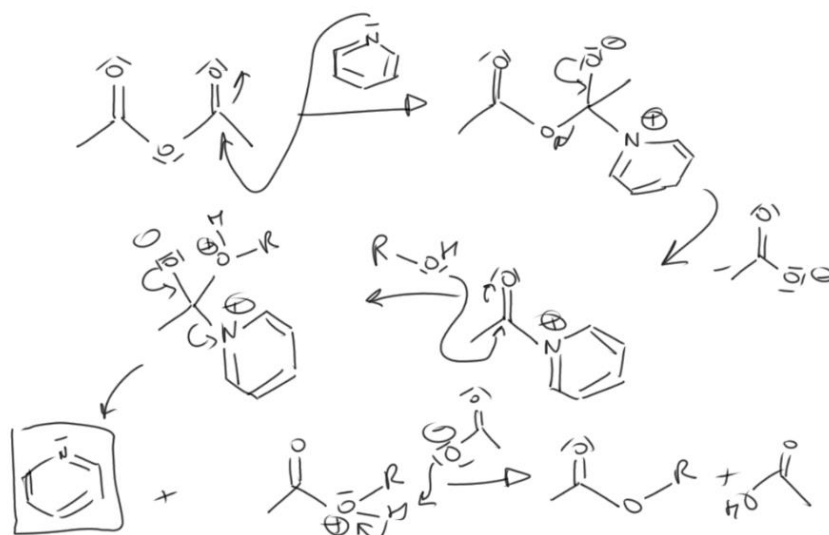
L'iode est un meilleur groupement partant que Br, et le remplacement de ce dernier a pour effet d'améliorer considérablement la cinétique de la réaction.

Un autre exemple est l'addition sur l'anhydride précédente, en fait cette réaction est plus souvent faite avec la pyridine



Source : Clayden

Le mécanisme est cependant plus subtil que ça, en effet le doublet du N de la pyridine est plus nucléophile que le doublet du O de l'alcool, c'est donc la pyridine qui attaque l'anhydride une première fois (Clayden, **page 200**).



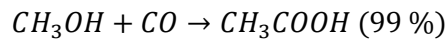
III) Catalyse de coordination

Utilise la réactivité particulière des métaux de transition

Exemple : procédé Monsanto, synthèse de l'acide acétique. (Astruc, **page 444**)

Dans la nature : bactéries aérobies qui transforment l'éthanol dilué en vinaigre. Cependant, inexploitable à l'échelle industrielle

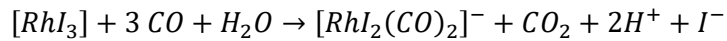
Le procédé Monsanto permet :



Conditions : 180°C, 30 atm, HI, $[\text{RhI}_3, n\text{H}_2\text{O}] (10^{-3} \text{ mol. L}^{-1})$

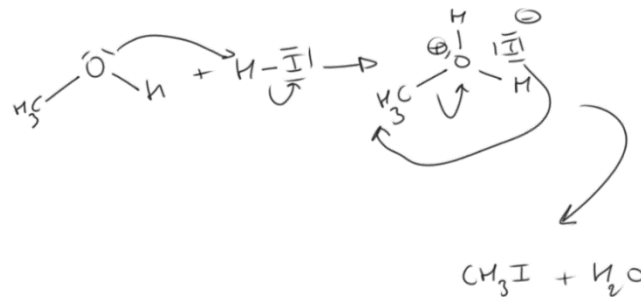
Plus d'un million de tonnes d'acide acétique par an HI est un « co-catalyseur »

Réaction de formation du catalyseur :

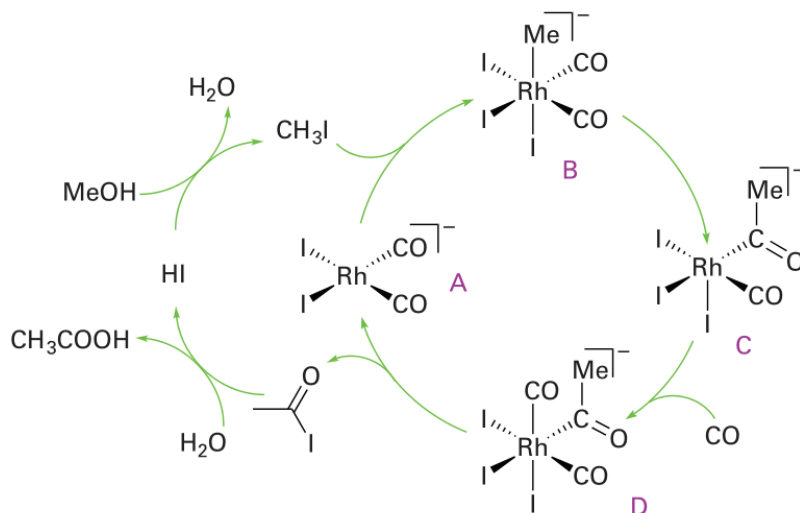
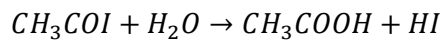


Tout d'abord : $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$

C'est une catalyse acide



Puis voir le cycle, HI est régénéré lors de la formation de l'acide acétique



Source : Shriver Atkins

- Conclusion

On n'a qu'entre aperçu la catalyse en synthèse organique ici, on pourrait développer les cycles catalytiques en chimie organométallique et voir des applications industrielles.

Cette leçon ouvre la voie également à l'étude de la catalyse enzymatique, puis à la catalyse hétérogène. Enfin, en licence 3, nous verrons les moyens en catalyse de contrôler la stéréosélectivité d'une réaction.

- Commentaires et questions
 - Catalyse à transfert de phase, catalyse supportée, enzymatique en ouverture
 - Cinétique de la catalyse spécifique/générale bien faite dans le Carey Sundberg, tome 1, page 223
 - Traiter l'iodation de la cyclohexanone ?
 - Faire le calcul des 10^{25} ans
 - Alcool + anhydride, pas besoin de catalyseur
 - Donner des quantités !
 - Sources supplémentaires : ICO introduction à la chimie organique, Astruc
 - Autre proposition de plan
- I) Acide/base
 - 1) Bronsted
 - 2) Lewis (friedel-crafts) avec la cinétique
- II) Métaux de transitions
 - 1) Homogène (monsanto, heck)
 - 2) Hétérogène (hydrogénation catalytique)

LC21 : Catalyse enzymatique

(Aspects cinétiques de la réactivité en chimie)

● Sources

- Chimie Physique – Atkins et De Paula

Très utile, simple, bon pour le plan, quelques exemples chiffrés (Energies d'activations et exemple du virus du SIDA)

- Génie enzymatique – G. Goutouly

Un peu compliqué mais pour compléter le Atkins, il est parfait (les approx sont bien précisées)

- Chimie disséquée à l'usage des BIO – Coiffier, Verdier, Brice-Profeta

Le plan y est + exemple du début en mécanisme, attention le mécanisme n'y est pas tout à fait correct, et l'interprétation du Km me paraît mauvaise

- Chimie fondamentale tome 3 – Chottard

C'est le meilleur, au moins pour les mécanismes = triade catalytique page 246

- **Biochemistry – Stryer**

C'est la base en biochimie ! La partie cinétique est très bien développée (commencer par celui-là !)

- Harper

Il y a pas mal d'illustrations

- Clayden

Applications en orga, permet de traiter l'oxydoréduction

- Introduction à la chimie organique – Drouin

Page 639 Baeyer Villiger, page 670 Transamination industrielle, oxydoréduction stéréosélective NAD⁺/NADH pages 570-541

● Proposition de plan

- Niveau L2
- Prérequis
 - Catalyse homogène
 - Cinétique formelle
 - Introduction sur les peptides et les protéines
- Contexte

Fin de L2, la cinétique formelle a déjà été pratiquée en TD

Les principes de la catalyse (notamment homogène).

Le cours ouvre la voie à la possibilité d'étudier des mécanismes réactionnels, en biochimie

- Introduction

Enzymes = protéines qui catalysent certaines réactions chimiques dans le métabolisme = catalyse homogène, les enzymes sont solubles dans le milieu réactionnel

On connaît plus de 1000 enzymes différentes

Une seule partie de la molécule, appelée site actif, réagit lors de la catalyse.

La catalyse enzymatique est extrêmement sélective,

Une enzyme = un substrat = une réaction

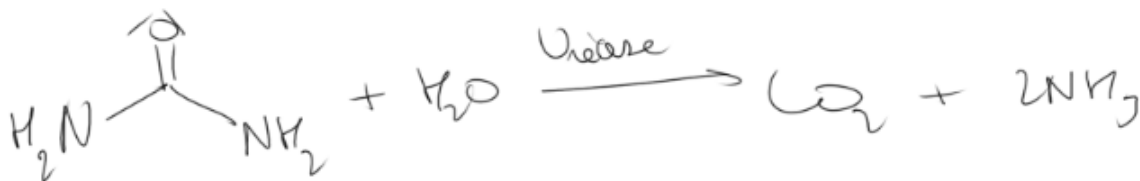
Parfois 1 seul stéréoisomère du substrat peut réagir

D) Caractères généraux

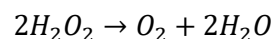
1) Sélectivité

Les 6 grandes classes : projeter Coiffier page 238 (document 1) (passer du temps sur chaque classe)

Exemple : Uréase = hydrolase



Autre exemple : catalase = oxydoréductase (atkins-de paula)



$$E_a \text{ sans catalyse} = 76\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E_a \text{ avec catalyse} = 8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

A 298K, la vitesse de réaction est multipliée par 10^{15} (faire le calcul ?)

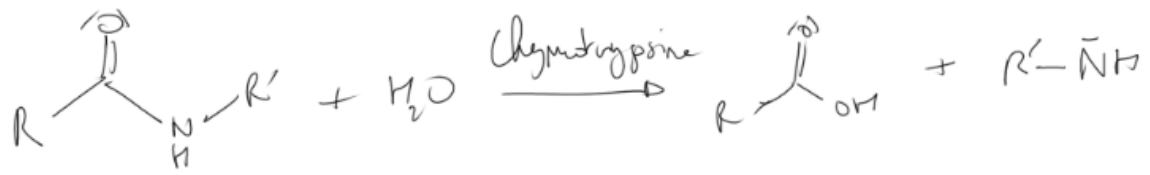
2) L'intermédiaire réactionnel

La catalyse enzymatique fait intervenir un intermédiaire réactionnel, appelé « complexe » en biochimie (à ne pas confondre avec les complexes de métaux en chimie)

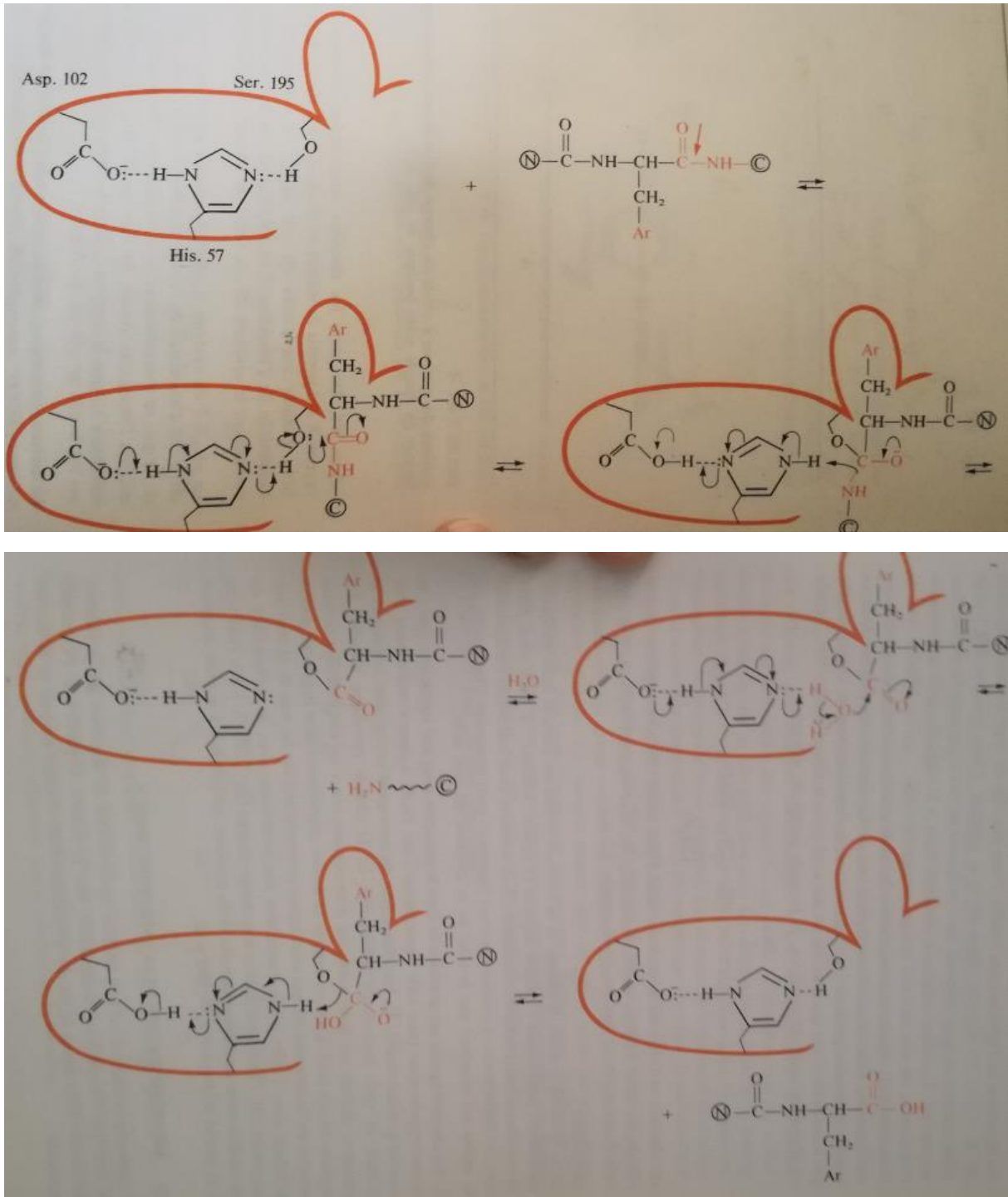
Le substrat « reconnaît » le site actif et vient d'accrocher à l'enzyme afin d'y réagir (par le biais de forces intermoléculaires, → décrire ces forces ?)

Peu de mécanismes sont connus car ils sont très compliqués à élucider, mais on connaît l'hydrolyse des amides par la chymotrypsine

D'équation bilan :



Le mécanisme est le suivant (Chimie fondamentale Tome 3, Chottard, page 246)



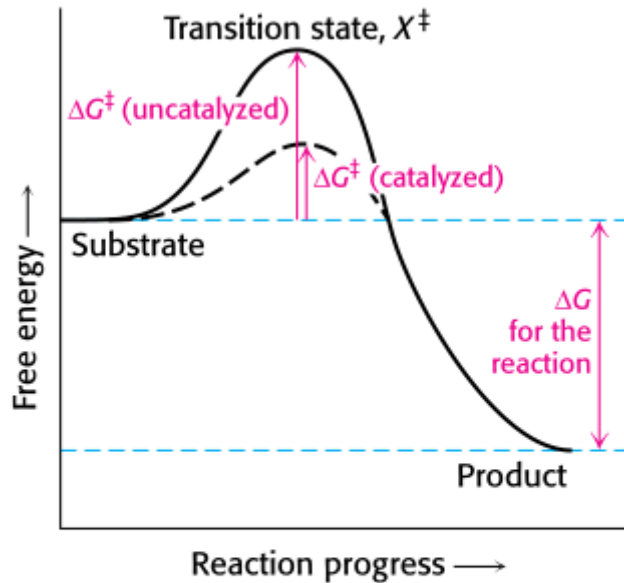


FIGURE 8.3 Enzymes decrease the activation energy. Enzymes accelerate reactions by decreasing ΔG^\ddagger , the free energy of activation.

Source : Biochemistry – Stryer, page 221

La cinétique a été étudiée par beaucoup de chercheurs, le modèle le plus utilisé est celui de Michaelis et Menten

II) Modèle de Michaelis et Menten

Leonor Michaelis = Allemand

Maud Menten = Canadienne

1) Cinétique

Cas d'un seul substrat S et une seule enzyme E

On fait intervenir qu'un seul complexe, noté ES

N prend en compte plusieurs informations :

- Pour $[S]_0$ données, la vitesse initiale est proportionnelle à $[E]_0 \rightarrow$ ordre 1 par rapport à E ?
- Pour $[E]_0$ données, de faibles valeurs de $[S]_0$, la vitesse est proportionnelle à $[S]_0$

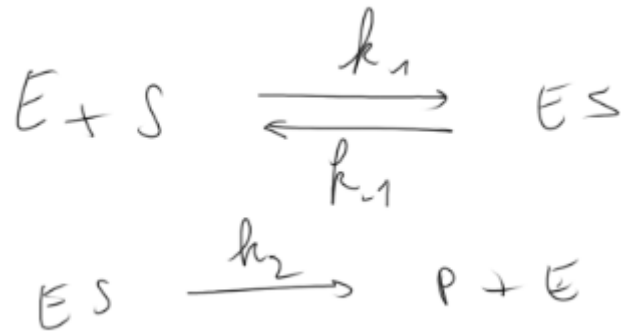
$$v = k[S]^\alpha$$

Avec $\alpha = 1$ puis diminue pour $[S]_0$ qui augmente

- Pour une valeur élevée de $[E]_0$, et des valeurs élevées de $[S]_0$, la vitesse devient rapidement indépendante de $[S]_0$, et atteint un maximum à v_{max}

$$v = k[E]??$$

Mécanisme :



1 : le complexe se forme

-1 : le complexe se décompose en E+S

Ou 2 : le complexe se décompose en P+E

C'est une réaction de catalyse, donc on considère que $[E]_0 \ll [S]_0$

Et $[S]_0 = [S]$ car $[S]$ est très grand devant $[E]$

On utilise la conservation de la matière :

$$[E] = [E]_0 + [ES]$$

Donc

$$[ES] \ll [S]$$

On peut considérer que $k_2 \gg k_{-1}$, donc AEQS à ES

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0$$

La vitesse de réaction est :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$$

En utilisant l'AEQS, on exprime $[ES]$

$$\text{Et on trouve : } v = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1[S]_0}}$$

2) Constante de Michaelis

$$\text{On pose } K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

Plusieurs modèles permettent d'aboutir à ce résultat et la constante K_M a une signification différente en fonction du modèle (vérifier cette info ?)

Cependant, K_M est caractéristique d'un couple Enzyme-Substrat

Ici, afficher des graph $v=f([S]_0)$

$$v_{max} = \lim v$$

Quand $[S]_0$ tend vers l'infini

v_{max} Correspond à la vitesse atteinte en conditions de substrat saturant. Dans ces conditions :

$$[ES] \cong [E]_0$$

Donc $v_{max} = k_2[E]_0$

$$v = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K_M}{[S]_0}}$$

Une signification de K_M peut ressortir ici, K_M ayant les dimensions d'une concentration, que signifierait que $K_M = [S]_0$?

$$v([S]_0 = K_M) = \frac{v_{max}}{2}$$

Ici tracer le $v_{max}/2$ sur un graph

3) Méthodes de linéarisation

Il y a pleins de méthodes différentes, la plus utilisée est celle de lineweaver-Burke

→ démontrer l'équation de la droite à tracer, et montrer un exemple tiré du stryer ? (chercher dans l'index = catalyse, ça doit se trouver vers la page 253)

Si le modèle de Michaelis et Menten est bon, on doit obtenir une droite

L'intérêt du modèle est qu'il peut être complété/complexifié.

On peut ajouter un substrat par exemple, ou faire intervenir plusieurs intermédiaires réactionnels. Ces compléments sortent du cadre du cours, mais l'un d'entre eux est important :

III) Mécanisme d'inhibition

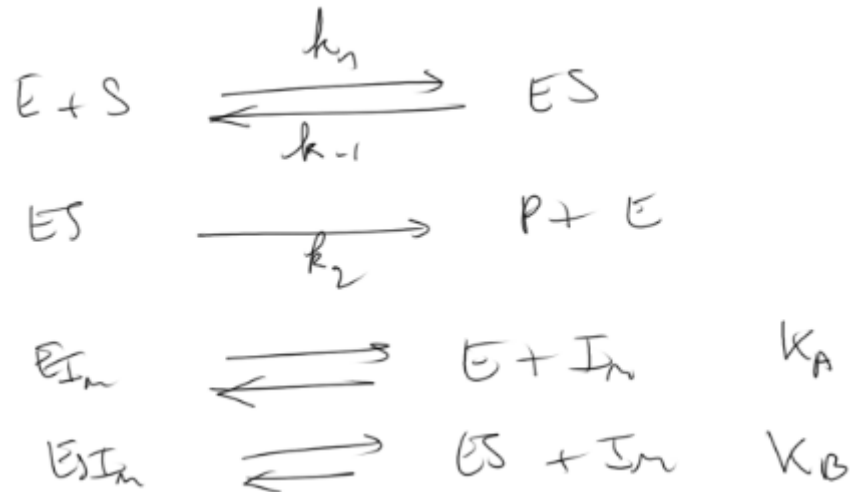
1) Modèle cinétique

(Ici, ne pas traiter tous les mécanismes d'inhibition ? ou alors faire la démonstration générale, mais ne commenter qu'un seul type d'inhibition)

Certaines molécules peuvent jouer le rôle d'inhibiteurs (notés In)

Un inhibiteur ralentit la vitesse de réaction en liant à E, à ES ou aux deux à la fois.

Mécanisme général :



(Ne pas présenter l'équilibre K_B ? moi je trouve que ça n'ajoute pas de difficulté si on définit bien α et β)

Plus K_A et K_B sont faibles, plus les inhibiteurs sont efficaces

On peut réexprimer la vitesse en fonction de K_A et K_B (faire la démonstration complète)

On trouve en développant :

$$v = \frac{v_{max}}{\alpha + \frac{\beta K_M}{[S]_0}}$$

Avec $\alpha = 1 + \frac{[I_n]}{K_A}$ et $\beta = 1 + \frac{[I_n]}{K_B}$

En linéarisant selon lineweaver burk, on a plusieurs cas de figures (Stryer) → commenter

On fait apparaître 3 modes d'inhibition

2) Exemple

Des inhibiteurs courants sont les métaux, Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} (donner un exemple ici ?).

Cependant l'étude des inhibiteurs ne sert pas qu'à accélérer les réactions

Une stratégie thérapeutique pour lutter contre le SIDA consiste à administrer au patient un inhibiteur qui cible spécifiquement une protéase virale.

Cette protéase catalyse des réactions de formation de protéines qui forment l'enveloppe qui protège le matériel génétique du virus VIH.

Sans cette enveloppe, le virus ne peut plus se répliquer (c'est un virion) (exemple tiré du Atkins et de Paula) (chercher de meilleures sources pour développer cet exemple ?)

- Conclusion

On a vu le modèle cinétique le plus connu de la catalyse enzymatique, et quelques exemples

La compréhension des mécanismes réactionnels du métabolisme est fondamentale pour le genre humain, et le modèle simple de Michaelis et Menten est une bonne première approche dans cette direction.

Aujourd'hui, des techniques modernes d'investigations permettent de renforcer nos connaissances dans les mécanismes du métabolisme, avec notamment les calculs de chimie quantique, qui simplifient considérablement les études en biochimie (trouver des infos sur ça pour les questions ? notamment regarder quelles bases sont utilisées, quelles méthodes, DFT etc)

Ce cours ouvre la voie à deux autres types de catalyse : par les métaux de transition, et hétérogène.

- Commentaires et questions
 - Traiter la partie des calculs d'inhibiteurs sur un powerpoint pour aller plus vite ?
 - Ouverture sur la catalyse avec enzymes supportées
 - Dans la conclusion, mentionner le coût des enzymes purifiées, et leur utilisation au labo et en industrie
 - Questions possibles sur la structure des protéines : primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire (le développer dans l'introduction si possible)
 - Globalement, vérifier la démonstration de Michaelis et Menten (le k_{-2} a été simplifié, préciser pourquoi)
 - K_M reflète l'affinité E-S, insister sur ce point et donner des valeurs numériques
 - Commenter l'influence de la température sur la cinétique
- Documents

Documents en pdf : « LC21_documents.pdf »

Documents en pwp : « LC21_documents.pptx »

LC22 : Catalyse hétérogène

(Aspects cinétiques de la réactivité en chimie)

● Sources

- Cinétique et catalyse - Scacchi

Il y a tout ce qui est important

- Cinétique des réactions en catalyse hétérogène - Boudart

Pour la cinétique

- Chimie Physique - Atkins

Adsorption et Catalyse hétérogène p916

- Chimie des surfaces et catalyse - Somorjai

Très spécifique : Affaiblissement de la liaison H-H

● Proposition de plan

- Niveau : L2
- Prérequis
 - Cinétique formelle
 - Thermodynamique
- Introduction

Thermodynamique nous dit si une réaction est faisable, le problème est de contourner le blocage cinétique

Ex H₂ et O₂

Sinon synthèse de l'ammoniac, on chauffe pour augmenter la vitesse, mais on diminue la thermo aussi, d'où le catalyseur

I) Mécanisme réactionnel

2 mécanismes

- Toutes les molécules s'adsorbent et réagissent sur la surface
- Une molécule s'adsorbe et réagit avec une molécule phase gaz

I) Catalyse

5 étapes

Profil réactionnel

2) Adsorption

Juste un mot sur la physisorption

Chimisorption (isotherme de Langmuir)

II) Cinétique

1) Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Monomoléculaire et bimoléculaire (ou juste bimoléculaire)

Evoquer les autres modèles

2) Cinétique physique

A faire ???

Diffusion des molécules

(Régime diffusionnel, régime chimique ?) pas obligatoire

III) Applications industrielles

1) Caractéristiques d'un catalyseur

Bon catalyseur ? (activité - sélectivité - stabilité - prix)

Activité catalytique

Promoteurs

Empoisonnement

(Atkins)

2) Utilisations

Faire 1 ou 2 exemples

- Chimie lourde
- Pots catalytiques des voitures
- Pétrochimie
- Synthèse de l'ammoniac

Avant : arc électrique pour activer N_2 , puis catalyse hétérogène

- Conclusion

Homogène supportée pour avoir l'avantage des deux approches (sélectivité et modulable, pas de catalyse hétérogène énantiosélective par exemple)

Chimie verte

LC23 : Contrôle thermodynamique / Contrôle cinétique

(Complémentarité thermodynamique-cinétique)

● Sources

- Durupty H *Prépa Chimie Organique*
- Fosset *Chimie Tout en un PC PC**
- Clayden *Chimie organique*
- Carey Sundberg T1
- Bruckner
- Chaquin, Volatron *Chimie organique une approche orbitale*

● Proposition de plan

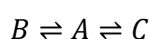
- Niveau : L2
- Prérequis
- Diagrammes énergétiques et postulat d'Hammond
- Réactivité des cétones, addition de Michael
- Stabilité : règles de Zaitsev et de Markovnikov
- Cinétique et thermodynamique
- Introduction pédagogique + Introduction

La leçon va permettre à des étudiants de 2ème année de licence d'appliquer les notions de réactivité vues en première année notamment les diagrammes énergétiques et le postulat d'Hammond. Cette leçon interviendra après que les étudiants aient vu quelques mécanismes réactionnels en L2 notamment la réactivité des cétones, la réaction de Michael ainsi que la règle de Zaitsev pour la stabilité des alcènes et la règle de Markovnikov pour la stabilité des carbocations. Les étudiants auront suivi les cours de cinétique et de thermodynamique de première année.

I) Compétition produits thermodynamique et cinétique

1) Vitesse vs Stabilité

2 réactions en parallèles



$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] - k_{-2}[C]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A] + k_{-1}[B] + k_{-2}[C]$$

Résolution analytique longue et complexe

2 cas :

- temps courts

On considère les réactions seulement dans le sens direct :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A]$$

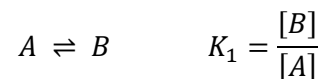
$$\frac{\frac{d[B]}{dt}}{\frac{d[C]}{dt}} = \frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Le rapport des concentrations des produits est dirigé par le rapport des constantes de vitesses

Aux temps courts, le produit ayant la constante de vitesse très élevée devant l'autre ($k_1 \gg k_2$) est en plus grande proportion ($[B] \gg [C]$), il est appelé produit cinétique

- temps longs

Tous les équilibres sont établis

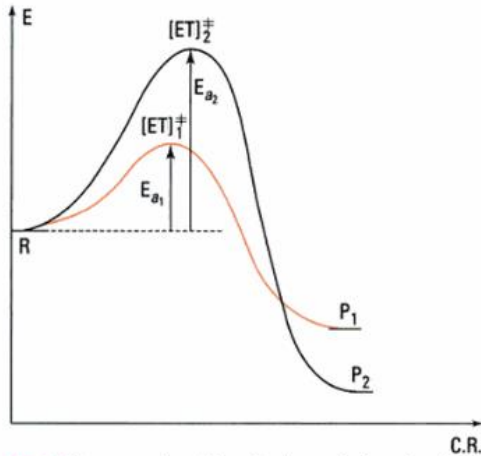


$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{K_1}{K_2} = K$$



Le rapport des concentrations des produits est régi par le rapport des constantes d'équilibre

Aux temps longs, le produit ayant la constante d'équilibre la plus élevée donc le plus stable thermodynamiquement est en plus grande proportion, il est appelé produit thermodynamique



Source : Chimie Organique
PC, J Mesplède, Précis, p81

Fig. 5 – Diagramme énergétique dans le cas de deux réactions compétitives $R \rightarrow P_1$ et $R \rightarrow P_2$.

Loi d'Arrhénius : $k = A * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

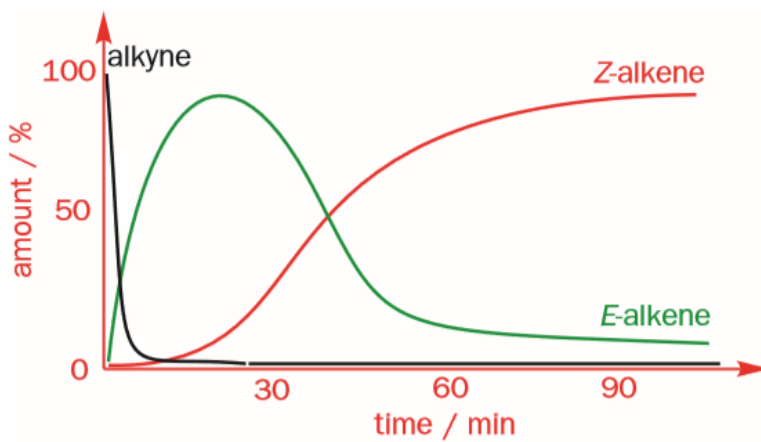
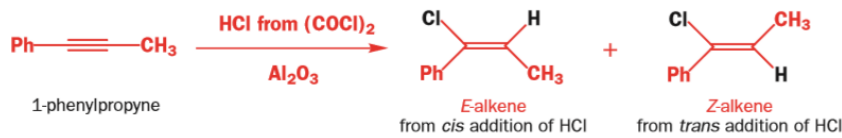
La réaction est sous contrôle cinétique si elle dépend des énergies des états de transition donc des énergies d'activation : Comme $E_{a1} < E_{a2}$ obtention plus rapide B

La réaction est sous contrôle thermodynamique si elle dépend de la stabilité des produits soit de leur énergie

Comme $E_B > E_C$ obtention majoritaire de C aux temps longs

2) Alcène E vs Alcène Z

Exemple : Clayden p264-265



Source : Chimie Organique
Clayden, De Boeck, p264

Produit thermodynamique ? Alcène le plus stable : Z

Cinétique ? E

Explication par le mécanisme : carbocation plan et linéaire sur le carbone adjacent du Ph (stabilisé),
 attaque du Cl⁻ coté H (E) ou coté CH₃ (Z)

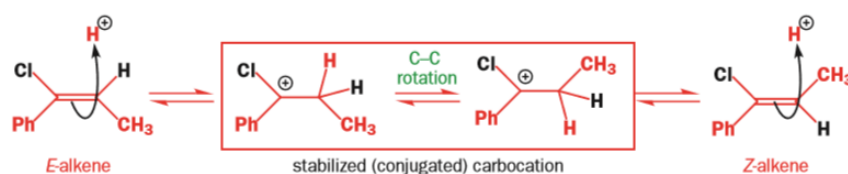
Attaque favorisée à l'opposé de CH₃ correspondant à l'attaque la plus rapide : obtention de E dans les
 temps courts

Mais obtention de Z aux temps longs

$$K = \frac{[Z]}{[E]} = 35$$

$$\Delta G = -RT \ln(K) = -8.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Energie de l'alcène Z inférieure à l'énergie de l'alcène E, il existe un passage de E à Z



Source : Chimie Organique Clayden, De Boeck, p264

T1 : diagramme énergétique Clayden p265

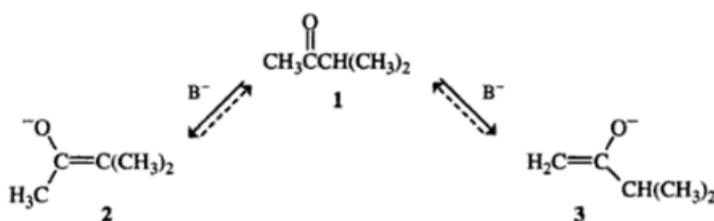
Pour obtenir l'alcène E, changement de condition : BT sans laisser poursuivre la réaction jusque Z

Contrôle des conditions pour contrôler régiosélectivité

II) Addition en α d'un carbonyle

1) Formation d'énolates

Carey Sundberg T1 p210



Source : Chimie Organique avancée, Carey-Sundberg, De Boeck, p210

Pour cétone dissymétrique, l'arrachement d'un H en α peut donner lieu à plusieurs énolates

Enolate le plus stable (le plus substitué) : produit thermo 2

Enolate cinétique 3

Comment choisir préférentiellement une voie ? car pKa environ le même (20-22)

- Base forte encombrée (ex : LDA, KHMDs) et solvant aprotique à BT (0°C)

La base étant encombrée, elle va préférentiellement arracher les H en α du méthyle étant le plus facilement disponible

De plus la base utilisée étant forte, la base conjuguée obtenue sera trop faible pour récupérer son proton et donner le produit thermo

De la manière, aucun H ne doit être disponible sur le solvant

Obtention de l'énolate cinétique

- Solvant protique, base plus petite (ex: NaH, KH) et/ou plus faible (ex : soude, alcoolate)

L'énolate thermo sera favorisée par l'équilibre et un excès de cétone permettrait un échange de protons entre cétone et énolate ce qui conduirait à l'équilibre

T2 : conditions expérimentales Carey-Sundberg p412

2) Réaction haloforme

L'halogénéation d'une cétone passe par la formation d'un énolate

Si on s'intéresse aux cétones méthylées : (Clayden p462-463)

Formation de l'énolate cinétique aux temps courts, bromation de l'énol

H plus acide sur carbone bromé donc deuxième bromation, puis troisième et attaque du carbonyle par OH⁻, obtention du carboxylate et de l'haloforme (précipité qui déplace équilibre vers la droite)

En milieu acide : énolate thermo et monohalogénéation

III) Contrôle de la régiosélectivité

1) Addition de Michael

Clayden p605

Directe : 1.2 → cinétique

Conjuguée : 1.4 → thermo

liaison π C=O plus forte que la liaison C=C donc produit de l'addition conjuguée plus stable

Groupe C=O plus électrophile que l'extrémité de l'alcène, donc attaque du carbonyle plus rapide

Sélectivité contrôlée par le temps, la T° (cf plus haut), le nucléophile :

si très nucléophile (lithien, magnésien) 1.2

si moins nucléophile (amines, thiols, cuprates) 1.4

2) Sulfonation du naphthalène

Clayden p566

H Prépa ex6 p133

Sulfonation : réaction réversible

Produit cinétique : produit α (gêne stérique)

Produit thermo : produit β

3) Cas des diènes

H Prépa ex4 p133

Tout en un Chimie PC p 623

Ajout de HBr sur le butadiène (règle de Markovnikov, on ne s'intéresse qu'au carbocation stabilisé)

Résultats suivant la durée et la température

Faire diagramme énergétique, même intermédiaire réactionnel (carbocation stabilisé par mésomérie), deuxième étape différencie les deux contrôles

- Conclusion

Le chimiste cherche à contrôler la sélectivité des réactions. En L3, on pourra s'intéresser aux solutions mises en place par le chimiste pour contrôler les différentes sélectivités et surtout la stéréosélectivité.

LC24 : Optimisation d'une synthèse industrielle (Complémentarité thermodynamique-cinétique)

● Sources

- Bottin Mallet

Synthèse de l'ammoniac

- La liaison chimique, le solide cristallisé, chimie minérale – Trinquier

Synthèse de l'ammoniac

- H-prépa Chimie MP-MP*, PT-PT*

Affinité chimique pour la synthèse de l'ammoniac page 59

Synthèse de dissociation de l'ammoniac page 72

Influence de la température page 82

- Shriver Atkins

Mécanisme de la catalyse hétérogène

- Site : techniques de l'ingénieur
- Article « L'ammoniac » dans la partie Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie
- Article « Calcul des réacteurs catalytiques – Synthèse de l'ammoniac » dans la partie réacteurs chimiques = **Le plus important, toutes les grandeurs y sont, permet de bien compléter le H-prépa**

● Proposition de plan

- Niveau L3
- Prérequis
 - Thermochimie
 - Cinétique formelle
 - Catalyse hétérogène
- Contexte

Je propose de traiter cette leçon au niveau L2. Lors de cette année, il est possible de faire découvrir aux étudiants qui connaissent la thermochimie et la cinétique, différents exemples d'ingénierie chimique

Un bon moyen d'enseigner cet aspect est de prendre l'exemple d'une synthèse industrielle et de la développer.

La synthèse que j'ai choisie est celle de l'ammoniac et celle-ci nécessite de connaître également le principe de la catalyse hétérogène.

- Introduction

- L'atmosphère contient 78,1% de N_2 , mais très grande inertie chimique
- Pourtant, N est indispensable à la vie

→ Constitution des protéines

→ Chlorophylle → Photosynthèse

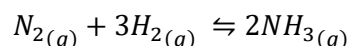
I) L'ammoniac et sa synthèse

1) Historique

- La plante doit aller chercher l'azote sous forme $NH_3(aq)$ ou $NH_4^+(aq)$ par exemple, issus de dégradations animales ou végétales, dans le sol → principe des engrais = nécessiter d'être capable de synthétiser NH_3
- En 1900, le Chili produisait 2/3 de tous les engrais consommés sur la planète (sous forme de guano).
- Mais à l'aube de la première guerre mondiale, un énorme besoin en nitrate pour fabriquer les explosifs a forcé les pays du monde entier à trouver un moyen de fixer le diazote de l'air.
- Un procédé a été mis au point : Procédé Haber-Bosch, mis au point par Fritz Haber, et industrialisé par Carl Bosch
- Utilisé initialement pour fabriquer des explosifs par l'Allemagne lors de la première guerre mondiale.
- Il a ensuite permis la fabrication d'engrais en très grandes quantités, ce qui est reconnu comme ayant évité une famine mondiale, et est donc reconnue comme étant l'une des inventions les plus importantes de la chimie.
- Fritz Haber reçut le Nobel pour ce procédé en 1918.
- En 2012, le procédé produisait 1 370 000 tonnes d' NH_3 dans le monde.

2) La réaction de synthèse

Phase gaz



Projet les tables thermodynamiques (document 1 du PWP, « LC24_documents.pptx »)

Dans l'approximation d'Ellingham, on obtient, **faire le calcul**

$$\Delta_r G^\circ(298K) = -92600 - 198,7T$$

Calcul de l'entropie ?

- La variance est : $v = (n - r - p) + k - \phi$

Faire le calcul complet plutôt que d'utiliser la formule

Avec : $n = 3$ constituants

$r = 1$ réaction chimique

$p = 0$ pas de conditions imposées

$k = 2$ pas au point triple, pas de changement d'état

$\phi = 1$ phase

Donc on a $\nu = 3$

Le système est tri variant, il faut connaître 3 paramètres pour caractériser l'équilibre. Lors de la synthèse on peut fixer aisément T et p, et on fixe le rapport molaire $N_2 - H_2$ en entrée du réacteur.

II) Optimisation de paramètres

1) De la température et la pression

La réaction impose une diminution du nombre de moles de gaz, d'après le principe de Le Chatelier, il faut augmenter la pression

$$\Delta_r H^\circ = -92,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

C'est une réaction exothermique, il faut donc diminuer la température pour augmenter le rendement. Cependant, pour améliorer la cinétique, il faut aussi augmenter la température, il y a donc un compromis à trouver.

Montrer l'influence de T et p par le calcul ?

Calcul de l'affinité chimique à deux pressions différentes, à 750K dans le H prépa, chapitre 3, application 1

Calcul de la température d'inversion, $K = 1$, montrer déjà qu'il y a une température d'inversion en disant que $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ ne sont pas de même signe.

Commenter : température relativement faible, car pour augmenter la cinétique, on veut augmenter T°. Attention si on inverse le sens de la réaction ce n'est pas forcément un gros problème, il suffit d'évacuer le NH_3 pour déplacer l'équilibre.

T ne peut pas être trop haut à cause de la dilution, p ne peut pas être trop haut à cause du coût d'installation.

2) De la composition initiale pour le rendement

Vérifier l'intérêt de cette optimisation ! (est-ce vraiment pour optimiser le rendement ?)

Si très grand excès de N_2 ou H_2 , la réaction sera quasi-totale, cependant cela donne du NH_3 très dilué, et donc très difficile à extraire en pratique, on cherche plutôt les conditions optimales. On suppose une mole de N_2 initiale, et a moles de H_2

→ tableau d'avancement

Sachant que $x_{NH_3} + x_{N_2} + x_{H_2} = 1$

$$x_{NH_3} = \frac{x_{NH_3}}{x_{NH_3} + x_{H_2} + x_{N_2}} = \frac{2\xi_{eq}}{2\xi_{eq} + a - 3\xi_{eq} + 1 - \xi_{eq}}$$
$$x_{NH_3} = \frac{2\xi_{eq}}{(1 + a) - 2\xi_{eq}}$$

On cherche la valeur de a qui maximise x_{NH_3} , c'est-à-dire $\frac{dx_{NH_3}}{da} = 0$

$$\rightarrow \frac{dx_{NH_3}}{da} + \frac{dx_{NH_3}}{da} = 0$$

De plus en partant de l'équilibre, on a

$$\frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^2} = \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2 K$$

Et en faisant la dérivée logarithmique par rapport à a , on trouve :

$$\frac{1}{x_{N_2}} \frac{dx_{N_2}}{da} + \frac{3}{x_{H_2}} \frac{dx_{H_2}}{da} = 0$$

En remplaçant $\frac{dx_{H_2}}{da}$ par $-\frac{dx_{N_2}}{da}$ à l'aide de la relation trouvée précédemment, on trouve

$$\frac{x_{H_2}}{x_{N_2}} = 3$$

Il faut 3 fois plus de H_2 que de N_2 en quantités initiales pour avoir x_{NH_3} max, soit les quantités stoechiométriques.

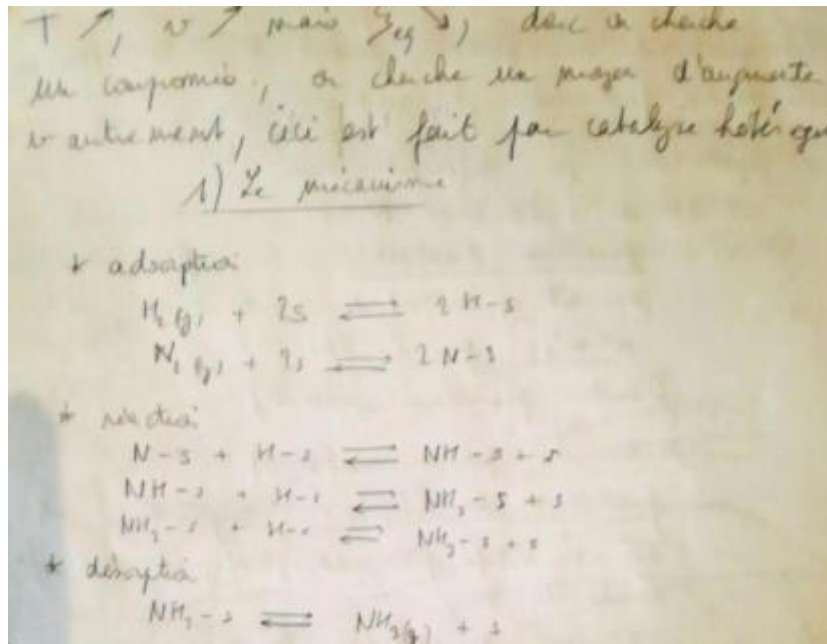
3) De la composition initiale pour l'avancement

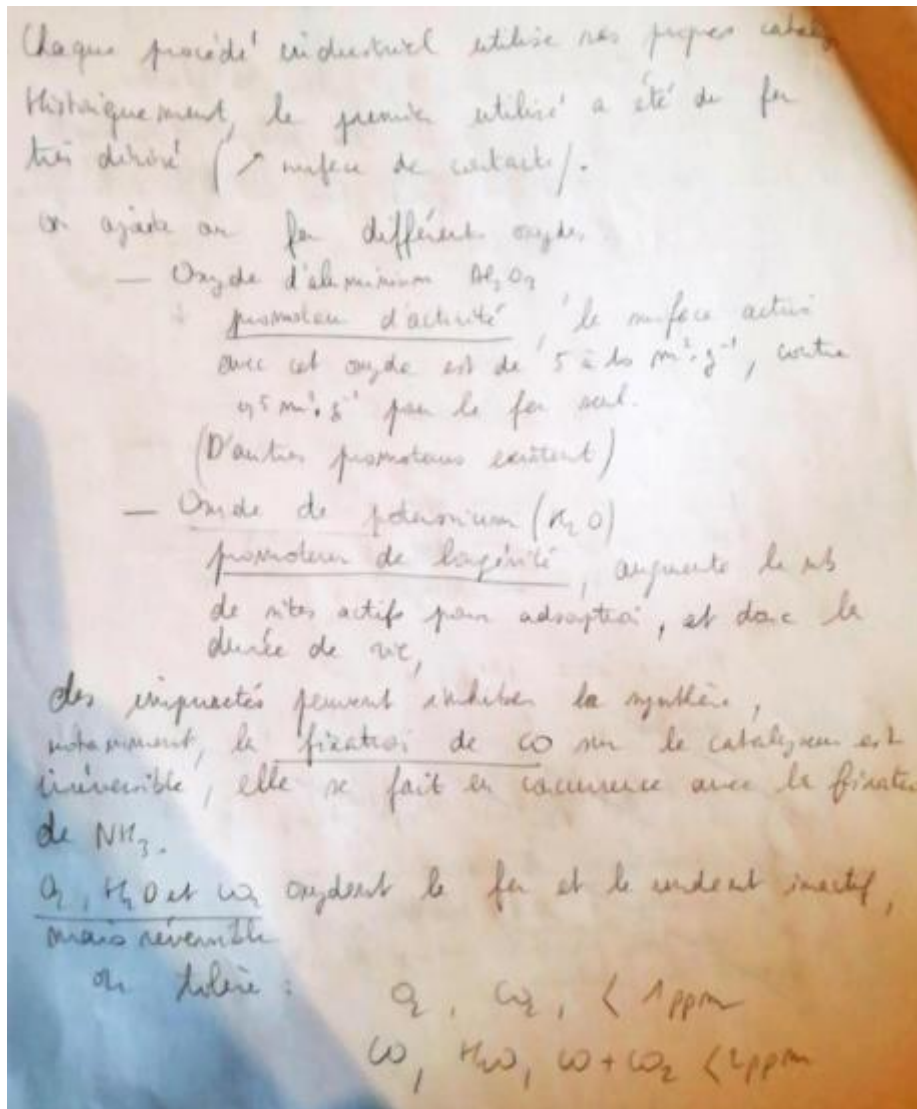
Voir bottin mallet (pas sûr, traiter d'autres optimisation ?)

On réinjecte H_2 et N_2 dans le réacteur, donc on se fiche que la réaction soit total = trucage du taux de conversion

III) Mise en œuvre industrielle

1) Utilisation de catalyseurs





2) Conditions industrielles

Trinquier et les articles

Température de fonctionnement $\sim 723 \text{ K}$

On est au-dessus de la température d'inversion, on s'en fiche car N_2 et H_2 sont réintroduit dans le réacteur s'ils n'ont pas réagi, et NH_3 est évacué

Pression : $\sim 200\text{-}300 \text{ bars}$

Plus p augmente, plus la consommation d'énergie augmente

Temps de séjour des gaz sur les catalyseurs : trinquier

Schéma industriel dans l'article, ou le trinquier, ou le bottin mallet (celui du bottin mallet est très bien développé et commenté, il faut utiliser le deuxième schéma et pas le premier)

3) Caractéristiques de la synthèse

Rendement, taux de conversion, déchets, cout de l'installation

Utiliser les articles TI pour ça, et le bottin Mallet (?)

- Conclusion et ouverture

Valorisation des déchets en industrie (chimie verte), utiliser l'article « l'ammoniac » pour ça

Ouverture sur la synthèse de l'acide nitrique : pourra être vue une prochaine leçon (se renseigner avant dans le Bottin Mallet)

Et sur les engrais

LC25 : Détermination de la structure de composés organiques par des méthodes spectroscopiques

(Méthodes d'analyse en chimie)

● Sources

- Identification spectrométrique de composés organiques – Silverstein

Méthodes

- Méthodes d'analyse spectroscopiques en chimie organique PDF researchgate sur google en libre accès
- Article du BUP vol 106, n°948, p1057 en document

Traiter l'exemple en entier ? permet de bien rentrer dans le détail, mais un peu simple

● Proposition de plan

I) Analyse du squelette

1) Infrarouge

C-C, C=C

2) RMN

Déblindage classique CH₃, CH₂, CH et couplage pour alcènes Z et E, protons d'un noyau aromatique, RMN C13

3) MS

Fragmentation du toluène, exemple avec une molécule qui porte un fragment toluène ?

4) UV-visible

Conjugaison

II) Analyse des fonctions

1) Infrarouge

Exemple du carbonyle du BUP, pousser l'analyse (harmonique etc)

2) MS

Réarrangement de McLafferty

3) RMN

Exemple de l'aldéhyde du BUP ?

III) Exemple d'investigation complète

Prendre un exemple et développer ? Si possible avec RMN du carbone et RMN 2D

- Proposition de plan (2)

Traiter un exemple complet, si possible avec MS, Infrarouge, RMN H, C et 2D, voire même UV-visible

I) Détermination de la formule brute

Nombre d'insaturations, MS, si beaucoup d'insaturations, essayer de savoir si conjugué par UV visible ?

II) Détermination des fonctions

Infrarouge, faire un calcul de fréquence ? (calcul dans le BUP)

RMN

III) Détermination du squelette

RMN, MS pour vérifier les fragmentations

LC26 : Techniques de caractérisation de matériaux inorganiques

(Méthodes d'analyse en chimie)

● Sources

- Article du BUP

http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=14747

Pas mal pour l'aspect historique de la DRX, il y a 6 exemples, dont le ferrocène

- Solid state chemistry and its applications – West, trouvable sur scholar en libre accès, cliquer sur le lien à droite : [PDF] academia.eu, ou suivre le lien :

https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/52451698/Solid_State_Chemistry_and_its_Applications_-_West_Anthony_R.pdf?response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DSolid_State_Chemistry_and_its_applications.pdf&X-Amz-Algorithm=AWS4-HMAC-SHA256&X-Amz-Credential=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A%2F20190617%2Fus-east-1%2Fs3%2Faws4_request&X-Amz-Date=20190617T121226Z&X-Amz-Expires=3600&X-Amz-SignedHeaders=host&X-Amz-Signature=04660d9dcc9a9657e16ee1a0da218da6392b836ec42f404a79b08bd1d51eb88e

Chapitre 5 : entièrement cristallographie

Chapitre 6 : autres techniques, microscopie, **spectroscopie**, analyse thermique

Chapitre 7 : diagramme de phases

- Cours bien fait

<https://www.polymtl.ca/phys/lsmn/phs3210/c7p1.pdf>

- Cours sur les RX

<https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00671294/document>

● Proposition de plan

Possibilité de traiter :

- Caractérisation des métaux : électrochimie (pas hors sujet ?) (corrosion, courbes intensités potentiel, diagrammes potentiel pH), analyse thermique, DRX, spectroscopie photoélectronique

DSC, chimie physique atkins, Chapitre 2, topic 2C, page 87

Microscopie, techniques par ionisation, techniques par diffraction, page 940, 942

Cristallographie page 737

- I) Détermination de la structure cristalline
- II) Analyse thermique

LC27 : Titrages

(Méthodes d'analyse en chimie)

LC28 : Distillations

(Méthodes de séparation en chimie)

● Sources

- Chimie tout en un PC-PC* - Brunot Fosset

Ch3 équilibre et applications

- Chimie Générale - René Didier

ch30 distillation TP cours p865

- H Prépa Thermodynamique chimique
- https://eduscol.education.fr/rnchimie/gen_chim/triboulet/rtf/rectifications.pdf

● Proposition de plan

- Niveau : L2
- Prérequis :
 - Diagrammes de phase liquide/vapeur
- Contexte/Introduction

Applications du diagramme de phases liquide/vapeur

Techniques de séparation

I) Distillation

1) Simple

Distillation repose sur la différence de T^{eb} => lien avec diagramme de phase

Distillation simple si ΔT_{eb} très élevée

Théorème des moments chimiques Fosset p192

H Prépa schéma + diagramme p208 à projeter

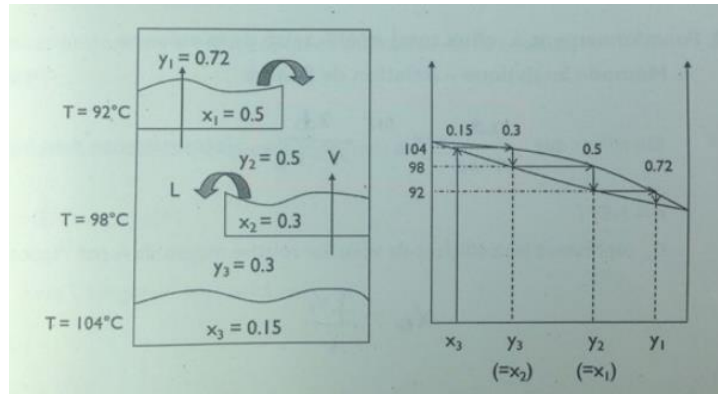
Bonne explication de la distillation simple avec le diagramme

Pq ne pas chauffer plus haut ? => explications

2) Fractionnée

Suite de distillations simples via une colonne

Colonne sous forme de plateaux : à chaque plateau équilibre s'établit entre phase vapeur et liquide (ex : toluène/benzène)



HP p209

Le nombre de plateaux de la colonne permet de déterminer l'efficacité de la colonne, plus le nombre de plateaux est grand est plus la fraction molaire de l'espèce recueillie sera grande et donc meilleure sera la distillation (à montrer via le diagramme)

Pour colonne de labo (vigreux, à billes), pas de colonne à plateaux mais on garde la notion de plateaux théoriques pour commenter l'efficacité de la colonne

Fosset p206-208

Pb : plus une colonne a de plateaux, plus elle est grande

Ex : en industrie colonne de 20 m avec 56 plateaux (MetalEurop Nord)

Comment définir le nombre de plateaux nécessaires pour obtenir une certaine pureté ?

Théorie : détermination du nombre équivalent de plateaux théoriques pour rectification à reflux total par construction de McCabe et Thiele

https://eduscol.education.fr/rnchimie/gen_chim/triboulet/rtf/rectifications.pdf

R: débit molaire total de reflux dans la colonne

V: débit molaire total de vapeur dans la colonne

D: débit molaire total de distillat

On admet que les débits R et V sont constants à chaque étage de la colonne. On définit également le taux de reflux r : $r = \frac{R}{D}$

On écrit le bilan matière global sur le condenseur puis les bilans matière en B sur l'étage i et les étages supérieurs:

$$V = R + D$$

$$\begin{bmatrix} V \cdot y_i + R \cdot x_i = V \cdot y_{i-1} + R \cdot x_{i+1} \\ V \cdot y_{i+1} + R \cdot x_{i+1} = V \cdot y_i + R \cdot x_{i+2} \\ \vdots \\ V \cdot y_{n-1} + R \cdot x_{n-1} = V \cdot y_{n-2} + R \cdot x_n \\ V \cdot y_n + R \cdot x_n = V \cdot y_{n-1} + R \cdot x_{n+1} \end{bmatrix}$$

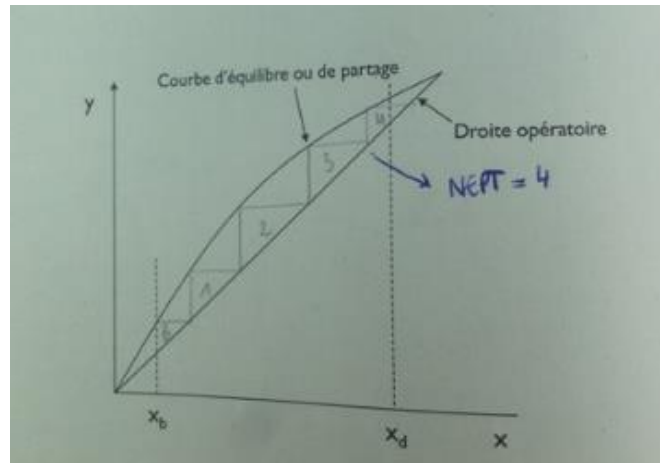
On somme les bilans et on obtient:

$$V \cdot x_D + R \cdot x_1 = V \cdot y_{i-1} + R \cdot x_D \text{ car } x_{n+1} = x_D$$

$$\text{donc } y_{i-1} = \frac{R}{V} \cdot x_1 + \frac{V-R}{V} \cdot x_D$$

$$\text{soit finalement: } y_{i-1} = \frac{r}{r+1} \cdot x_1 + \frac{1}{r+1} \cdot x_D$$

Tracés de la courbe d'équilibre $y_i=f(x_i)$ déduit du diagramme de phases et de la courbe opératoire déduit de l'équation déterminée juste avant



Détermination graphique du nombre de plateaux théoriques à reflux total (pas d'intérêt exp car par de distillat mais connaître le nombre de plateaux minimum) ou à reflux minimale (conditions optimales mais nombre de plateaux infini)

Si T°_{eb} trop élevée (éviter dégradation thermique des composés) : distillation sous pression réduite (HP p210)

Choix de la pression par les abaques

II) Pratique

1) Avec azéotrope

Azéotrope : revenir sur les diagrammes

- à maximum : distillat constituant du mélange (ex : eau/HCl, azéotrope à 80/20)
- à minimum : distillat mélange azéotropique (ex: eau/éthanol, azéotrope à 4/96 => explique l'obtention de l'éthanol à 96% et non absolu, à savoir pour absolu distillation ternaire eau, éthanol, benzène)

Peuvent être différencier par le signe de l'enthalpie de mélange

Application de la distillation avec azéotrope (ex : estérification pour éliminer l'eau)

2) Liquides non miscibles

Didier p869-870 (chimie des parfums)

Hydrodistillation, entrainement à la vapeur

Applications industrielles à intégrer : pétrochimie (raffinage du zinc), distillation de l'air (production d'azote)

- Conclusion

Application du diagramme solide/liquide (recristallisation) ou autre technique de séparation : chromatographie

LC29 : Chromatographies

(Méthodes de séparation en chimie)

- Sources

- Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications Burgot
- Analyse Chimique Rouessac
- Skoog Chimie analytique
- Skoog Principes d'analyse instrumentales
- Shriver Atkins ??

- Proposition de plan 1 (à privilégier)

Pour les questions et commentaires, voir le plan 2

- Niveau : L2
- Prérequis
- Forces intermoléculaires
- Equilibre, constantes thermodynamiques
- Gaussienne, écart type, variance
- Introduction pédagogique

Cette leçon illustre une partie des techniques de séparation utilisées au laboratoire, elle pourra venir compléter la leçon sur les distillations. Les étudiants ont vu durant la première année, les équilibres en thermodynamique et l'établissement de la constante d'équilibre, il a été vu l'existence des forces intermoléculaire en hases condensées et les conséquences de ces dernières. Au niveau mathématique, les étudiants ont des notions de probabilités et connaissent la distribution gaussienne. Ce cours a été construit d'un point de vue théorique avec des applications plus courantes de la chromatographie. L'appareillage sera donc vue en séance de TP.

- Introduction

La chromatographie a été inventé au début du 20ème siècle par le botaniste Mikhail Tswett pour séparer des pigments végétaux tels que les chlorophylles, il remarqua que chaque pigment était entrainé dans une colonne contenant du carbonate de calcium par un solvant avec des vitesses différentes. Les espèces séparées se manifestaient sous forme de bandes colorées dans la colonne ce qui explique l'origine du nom "chroma" pour couleur (Schéma de son expérience)

I) Principes physiques

1) Elution

La chromatographie est définie comme un procédé physico chimique de séparation des constituants d'un mélange homogène liquide ou gazeux (Rouessac p5)

Toutes les chromatographies ont en commun l'utilisation d'une phase mobile qui se déplace sur une phase stationnaire en entraînant l'analyte avec elle.

Chromatographies distinguées par la nature de leur phase et le type d'équilibre existants entre les phases (slide 1 Skoog p862)

L'éluion est le processus au cours duquel les solutés sont entraînés à travers une phase stationnaire par une phase mobile.

T2 : Colonne remplie de phase stationnaire qui peut être liquide ou solide, on dépose le mélange que l'on veut analyser

On additionne continuellement un solvant frais pour que les constituants A et B avance dans la colonne, les constituants se distribuent entre les deux phases.

Compte tenu des différences entre les deux molécules A et B, l'une sera plus retenue par la phase stationnaire tandis que l'autre sera préférentiellement entraîné par le solvant. Cette différence va provoquer la séparation des deux constituants.

Il faut utiliser suffisamment de solvant pour que les deux constituants soient élués et recueillis séparément.

Un détecteur répondant à la concentration en soluté en fin de colonne va permettre d'enregistré un signal en fonction du temps, on obtient donc un chromatogramme. Le chromatogramme va nous permettre d'identifier les solutés et de mesurer leurs quantités.

Pour cela on a besoin de connaître le temps de rétention du soluté et le temps mort du solvant (slide 3)

t_M = Temps mort correspond au temps que va mettre la phase mobile à traverser la colonne étant considéré comme non retenu par la phase stationnaire

t_R = Temps de rétention correspond au temps que met le soluté à traverser la colonne

$t'_R = t_R - t_M$ temps de rétention réduit

T3 : on remarque que plus une colonne est grande et plus les constituants sont séparés mais les pics seront également plus étalés, il faut donc utiliser une colonne assez grande pour séparer deux pics mais pas trop pour que la séparation soit efficace !

(En revenant sur le T2, on montre qu'en divisant la taille par deux par exemple, les solutés sont moins séparés)

2) Interactions

Exemples phases mobiles, phases stationnaires

Triangle d'interaction

EXP : chromato de pigments et prédiction ???

II) Paramètres d'efficacité

1) Facteur de rétention

(Skoog p665)

Facteur de rétention permettant de décrire la progression des solutés dans la colonne ou facteur de capacité de la colonne, il quantifie l'interaction entre la phase mobile et le soluté

Pour un soluté A, on pose :

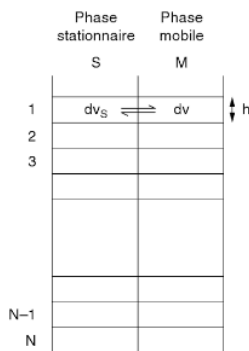
$$k'_A = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

Si $k'_A \rightarrow 0$ le produit A sort très près de la phase mobile et on ne peut pas les distinguer

si $k'_A \rightarrow \infty$, le produit A sort très longtemps après la phase mobile et l'analyse dure très longtemps

Il faut donc avoir un k' intermédiaire

2) Théorie des plateaux



Méthode des plateaux permet de mesurer l'efficacité d'une colonne

A savoir : Référence à la distillation, à chaque plateau de distillation, équilibre. Les anciennes colonnes à distillation, il y avait des vrais plateaux

Colonne découpée en plateaux, à chaque plateau équilibre entre phase mobile et phase stationnaire : $A_M \rightleftharpoons A_S$

coefficient de distribution $K = \frac{C_S}{C_M}$

C_S concentration en soluté dans la phase stationnaire

C_M concentration du soluté dans le phase mobile

Plus K est élevé plus le soluté est retenu dans la phase stationnaire

Comme toute constante d'équilibre elle est dépendante de la température $K = \exp - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$

ΔG° est l'enthalpie libre d'équilibre en kJ/mol

On assimile la colonne à un empilement de plateaux théoriques d'hauteur h (N le nombre de plateaux théoriques) : $L = h * N$

Dans chaque plateau on trouve un même volume de phase stationnaire dv_S et un même volume de phase mobile dv

On introduit le solvant de manière discontinue par fraction de petit volume dv

T4 : le soluté est représenté grisé

Le premier volume de solvant ajouté contient la quantité Q de soluté

A chaque fois que l'équilibre est atteint, on introduit une autre fraction dv

On note dv_i la ième fraction de solvant ajouté

A la Nième fraction dv_N le volume dv_0 sort de la colonne

A chaque élution puis équilibre, une fraction du soluté reste dans la phase stationnaire du plateau

A mesure que le soluté est élué dans la colonne, il occupe une zone s'élargissant (T5)

Cet élargissement au cours du temps lié à σ_L écart type (en cm) de la gaussienne croit avec la distance parcourue

Lorsque la distance parcourue est la longueur de la colonne on pose :

$$\sigma_L^2 = L * h$$
$$\sigma_L^2 = \frac{L^2}{N} = v^2 * \frac{t_R^2}{N}$$

v est la vitesse moyenne d'élution du soluté

L'écart type en seconde de la gaussienne du chromatogramme est relié par la vitesse à l'écart type en cm

$$\sigma = \frac{\sigma_L}{v}$$

On obtient donc :

$$N = \frac{t_R^2}{\sigma^2}$$

On peut relier l'écart type à la largeur du pic à la base ω ($\omega=4\sigma$)

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{\omega} \right)^2$$

N expliqué avec les mains :

- si ω est grand, la gaussienne est large et donc si deux pics sont proches ils peuvent se recouvrir, ω doit être petit. N est efficace s'il est grand donc il est inversement proportionnel à ω .

- si t_R est grand, le produit reste plus longtemps dans la colonne donc l'efficacité de la colonne est meilleure donc t_R est proportionnel à N.

Formule le plus souvent utilisé, grâce au chromatogramme on peut déterminer le nombre de plateaux théoriques et leur hauteur

Une colonne est efficace si le nombre de plateaux théoriques est très grand et la hauteur équivalente à un plateau théorique est faible

h permet de comparer l'efficacité de colonnes de différentes tailles

A savoir : N intrinsèque au pic, il ne permet pas de savoir si la séparation est bonne

3) Résolution

à développer

4) Facteur de sélectivité

(Skoog p666)

Ce paramètre important concerne la séparation de deux pics lorsque l'on doit séparer plusieurs solutés

Facteur de sélectivité : $\alpha = \frac{K_B}{K_A}$ avec K coefficients de distribution respectifs avec B soluté le plus retenu par la colonne

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{t_{RB} - t_M}{t_{RA} - t_M}$$

Plus α est grand et plus la séparation des deux pics sera meilleure.

III) Analyse chimique

1) Identifier

Analyse qualitative : grâce au temps de rétention en le comparant à des temps de rétention d'étalon obtenu dans les mêmes conditions on peut identifier les différents constituants d'un mélange

Exemple ???

2) Quantifier

L'aire sous la courbe d'un chromatogramme permet de remonter à la quantité initiale de soluté. Pour cela, il faut connaître la relation de proportionnalité entre l'air et la quantité, il faut également connaître le volume injecté par échantillon.

2 méthodes d'étalonnage :

- étalonnage externe : à développer
- étalonnage interne : ajout d'un étalon en solution dont la quantité est connue pour chaque solution étalon et la solution inconnue
Droite d'étalonnage A_T/A_E en fonction de C_T/C_E , report de A_{ech}/A_E , lecture graphique de C_{ech}/C_E
- Conclusion et ouverture

Il existe énormément de chromatographies différentes qu'il est difficile d'en faire le tour. Autres exemples d'utilisation : chromato échangeuse d'ions (permet d'adoucir l'eau ou de la déminéraliser), chromato d'exclusion stérique (beaucoup utilisé pour déterminer les masses molaires de macromolécules)

Lors de séances de TP, il sera possible de faire des chromatographies pour illustrer ce cours tels que la séparation des pigments de l'herbe sur une chromatographie sur colonne, un dosage par HPLC en utilisant l'étalon interne ou nous pourrions également voir les chromatographies planaires comme la CCM que vous connaissez très bien.

- Documents

LC29_documents.pptx

LC29_documents.pdf

● Proposition de plan 2 (à éviter)

Les commentaires et questions à la fin restent bon à prendre

- Niveau : L2
- Prérequis
 - Forces intermoléculaires
 - Equilibre, constantes thermodynamiques
 - Gaussienne, écart type, variance
- Introduction

Cette leçon illustre une partie des techniques de séparation utilisées au laboratoire, elle pourra venir compléter la leçon sur les distillations. Les étudiants ont vu durant la première année, les équilibres en thermodynamique et l'établissement de la constante d'équilibre, il a été vu l'existence des forces intermoléculaire en hases condensées et les conséquences de ces dernières. Au niveau mathématique, les étudiants ont des notions de probabilités et connaissent la distribution gaussienne. Ce cours a été construit d'un point de vue théorique avec des applications plus courantes de la chromatographie. L'appareillage sera donc vue en séance de TP.

I) Chromatographie sur colonne

1) Historique

La chromatographie a été inventé au début du 20ème siècle par le botaniste Mikhail Tswett pour séparer des pigments végétaux tels que les chlorophylles, il remarqua que chaque pigment était entraîné dans une colonne contenant du carbonate de calcium par un solvant avec des vitesses différentes. Les espèces séparées se manifestaient sous forme de bandes colorées dans la colonne ce qui explique l'origine du nom "chroma" pour couleur (Document 1 : Schéma de son expérience)

La chromatographie est définie comme un procédé physico chimique de séparation des constituants d'un mélange homogène liquide ou gazeux (Rouessac p5)

Toutes les chromatographies ont en commun l'utilisation d'une phase mobile qui se déplace sur une phase stationnaire en entraînant l'analyte avec elle.

Chromatographies distinguées par la nature de leur phase et le type d'équilibre existants entre les phases (**slide 1** Skoog p862)

2) Séparation par élution

L'élution est le processus au cours duquel les solutés sont entraînés à travers une phase stationnaire par une phase mobile.

Slide 2 : Colonne remplie de phase stationnaire qui peut être liquide ou solide, on dépose le mélange que l'on veut analyser

On additionne continuellement un solvant frais pour que les constituants A et B avance dans la colonne, les constituants se distribuent entre les deux phases.

Compte tenu des différences entre les deux molécules A et B, l'une sera plus retenue par la phase stationnaire tandis que l'autre sera préférentiellement entraîné par le solvant. Cette différence va provoquer la séparation des deux constituants.

Il faut utiliser suffisamment de solvant pour que les deux constituants soient élués et recueillis séparément.

Un détecteur répondant à la concentration en soluté en fin de colonne va permettre d'enregistrer un signal en fonction du temps, on obtient donc un chromatogramme. Le chromatogramme va nous permettre d'identifier les solutés et de mesurer leurs quantités.

Pour cela on a besoin de connaître le temps de rétention du soluté et le temps mort du solvant (**slide 3**)

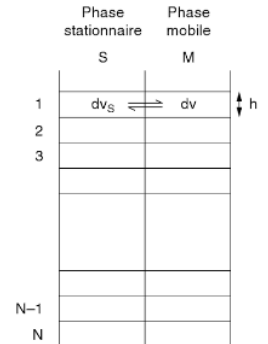
t_M = Temps mort correspond au temps que va mettre le solvant à traverser la colonne étant considéré comme non retenu par la phase stationnaire

t_R = Temps de rétention correspond au temps que met le soluté à traverser la colonne

$t'_R = t_R - t_M$ temps de rétention réduit

Slide 3 : on remarque que plus une colonne est grande et plus les constituants sont séparés mais les pics seront également plus étalés, il faut donc utiliser une colonne assez grande pour séparer deux pics mais pas trop pour que la séparation soit efficace !

(En revenant sur le **slide 2**, on montre qu'en divisant la taille par deux par exemple, les solutés sont moins séparés)



II) Paramètres d'efficacité

1) Théorie des plateaux

Méthode des plateaux permet de mesurer l'efficacité d'une colonne

Colonne découpée en plateaux, à chaque plateau équilibre entre phase mobile et phase stationnaire :

$$A_M \rightleftharpoons A_S$$

Coefficient de distribution $K = \frac{C_S}{C_M}$

C_S concentration en soluté dans la phase stationnaire

C_M concentration du soluté dans la phase mobile

Plus K est élevé plus le soluté est retenu dans la phase stationnaire

Comme toute constante d'équilibre elle est dépendante de la température $K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$

On assimile la colonne à un empilement de plateaux théoriques d'hauteur h (N le nombre de plateaux théoriques) : $L = h \cdot N$

Dans chaque plateau on trouve un même volume de phase stationnaire dv_S et un même volume de phase mobile dv

On introduit le solvant de manière discontinue par fraction de petit volume dv

Slide 4 : le soluté est représenté grisé

Le premier volume de solvant ajouté contient la quantité Q de soluté

A chaque fois que l'équilibre est atteint, on introduit une autre fraction dv

On note dv_i la ième fraction de solvant ajouté

A la Nième fraction dv_N le volume dv_0 sort de la colonne

A chaque élution puis équilibre, une fraction du soluté reste dans la phase stationnaire du plateau

A mesure que le soluté est élué dans la colonne, il occupe une zone s'élargissant (**slide 5**)

Cet élargissement au cours du temps lié à σ , écart type (en secondes de la gaussienne) croît avec la distance parcourue

Lorsque la distance parcourue est la longueur de la colonne on pose :

$$\sigma_L^2 = L \times h$$
$$v = \frac{L}{t_R}$$
$$\sigma_L^2 = \frac{L^2}{N} = v^2 \times \frac{t_R^2}{N}$$

h Est donc déterminé comme étant la hauteur du plateau théorique.

v Est la vitesse moyenne d'élution du soluté

L'écart type en cm de la gaussienne du chromatogramme est relié par la vitesse à l'écart type en seconde

$$\sigma_L = \frac{\sigma}{v}$$

On obtient donc : $N = \frac{t_R^2}{\sigma^2}$

On peut relier l'écart type à la largeur du pic à la base ω ($\omega=4\sigma$)

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{\omega} \right)^2$$

Formule le plus souvent utilisé, grâce au chromatogramme on peut déterminer le nombre de plateaux théoriques N et leur hauteur h

Une colonne est efficace si le nombre de plateaux théoriques est très grand et la hauteur équivalente à un plateau théorique est faible

2) Facteur de rétention

(Skoog p665)

Facteur de capacité permettant de décrire la progression des solutés dans la colonne ou **facteur de rétention** de la colonne

Pour un soluté A : $k'_A = \frac{Q_S}{Q_M} = \frac{c_S V_S}{c_M V_M} = K_A \times \frac{V_S}{V_M}$

$$\text{Or } v = u \times \frac{Q_M}{Q}$$

v vitesse moyenne de déplacement du soluté et u vitesse moyenne des molécules de la phase mobile

Q quantité total de soluté et Q_M quantité de soluté dans la phase mobile

$$v = \frac{L}{t_R} \quad \text{et} \quad u = \frac{L}{t_M}$$

$$\frac{Q_M}{Q} = \frac{C_M V_M}{C_M V_M + C_S V_S}$$

$$v = u \times \frac{1}{1 + \frac{C_S V_S}{C_M V_M}} = u \times \frac{1}{1 + K' \frac{V_S}{V_M}} = u \times \frac{1}{1 + k'_A}$$

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \times \frac{1}{1 + k'_A}$$

$$k'_A = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

3) Facteur de sélectivité

(Skoog p666)

Le deuxième paramètre important concerne la séparation de deux pics lorsque l'on doit séparer plusieurs solutés

Facteur de sélectivité : $\alpha = \frac{K_B}{K_A}$ avec K coefficients de distribution respectifs avec B soluté le plus retenu par la colonne

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{t_{R_B} - t_M}{t_{R_A} - t_M}$$

III) Applications

1) Analyse chimique

En chimie analytique, la chromatographie est très utilisée de deux manières :

- (Document 2) Qualitativement, grâce au temps de rétention en le comparant à des temps de rétention d'étalon obtenu dans les mêmes conditions on peut identifier les différents constituants d'un mélange
- (Document 3) Quantitativement, l'aire sous la courbe d'un chromatogramme permet de remonter à la quantité initiale de soluté. Pour cela, il faut connaître la relation de proportionnalité entre l'aire et la quantité, il faut également connaître le volume injecté par échantillon. ==> étalonnage interne : ajout d'un étalon en solution dont la quantité est connu pour chaque solution étalon et la solution inconnue
Droite d'étalonnage A_T/A_E en fonction de C_T/C_E , report de A_{ech}/A_E , lecture graphique de C_{ech}/C_E

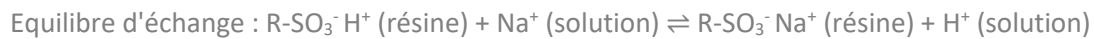
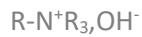
2) Echangeuse d'ions

Phase stationnaire particulière : ayant la propriété d'échanger des ions avec la phase mobile

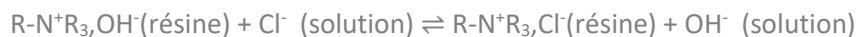
Il existe des échangeurs anioniques qui échangent des cations souvent acides sulfoniques greffés sur une résine styrène-divinylbenzène



Il existe des échangeurs cationiques qui échangent des anions souvent hydroxydes d'ammoniums quaternaires greffés sur une résine styrène-divinylbenzène



Permet de doser les Na^+ , il suffit de doser les H^+ dans la solution que l'on obtient.



Constante d'équilibre appelé facteur de séparation

Les ions sont mieux retenus si leur charge est élevée, l'affinité dans une même famille augmente avec le numéro atomique

Permet de déminéraliser l'eau : échange des ions Na^+ et Cl^- de l'eau par des ions H^+ et OH^- (si les deux types de résines sont dans la même colonne). Aucun des deux équilibres n'est quantitatif pour faire une extraction totale mais en plaçant les résines dans la même colonne, la réaction $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, on obtient de l'eau très pure (application)

3) D'exclusion stérique

Une autre chromatographie consiste à réguler l'affinité des molécules avec la phase stationnaire par leur taille et non des forces intermoléculaires entre le soluté et les phases

La phase stationnaire solide est poreuse, les molécules pouvant pénétrer dans les pores vont mettre plus de temps à sortir de la colonne

Il est donc possible de relier la masse molaire du soluté au volume de rétention

Cette chromato est très utilisée dans la caractérisation des polymères ou d'autres macromolécules permettant de mesurer la masse molaire du soluté.

Conclusion : Il existe énormément de chromatographies différentes qu'il est difficile d'en faire le tour, lors de séances de TP, il sera possible de faire des chromatographies pour illustrer ce cours et les explications tels que la séparation des pigments de l'herbe sur une chromatographie sur colonne, un dosage par HPLC en utilisant l'étalon interne ou nous pourrions également voir les chromatographies planaires comme la CCM que vous connaissez très bien.

- Questions

- Interactions moléculaires : lesquelles ? ordres de grandeurs ?

→ 10aine de kJ/mol pour VanderWaals, jusqu'à 40 kJ/mol

- Définition du temps mort : rappeler
- Notion de temps mort en phase gaz ?

→ Il faut étendre la définition : temps de passage de la phase mobile

- Qu'est-ce que G ? unité de ΔG° ?

→ Enthalpie libre, kJ/mol

- Pourquoi on appelle ça « nombre de plateaux » ?

→ Références à la distillation, à chaque plateau de distillation, équilibre. Les anciennes colonnes à distillation, il y avait des vrais plateaux.

- Pourquoi utiliser h plutôt que le N ?

→ Permet de comparer des colonnes qui n'ont pas la même taille

- Définition du N ,

→ Décrit l'efficacité de la colonne, caractérise la possibilité de séparer (montrer que plus le ω de la gaussienne est grand, plus N est petit)

- En quoi des pics fins c'est mieux que des larges.

→ Permet d'éviter que les pics se chevauchent. Plus t est grand, plus N est grand.

- Est-ce que N permet de savoir si on a une bonne séparation ?

→ Non car N est intrinsèque à un seul pic

- Définition du k'

→ $k' = \frac{(t_r - t_M)}{t_M}$ Ça quantifie l'interaction entre le soluté et la phase stationnaire.

- Quand on fait du quantitatif, est-ce obligatoire d'avoir un étalon interne ?

→ Non : étalon externe possible, c'est mieux interne car ça fonctionne pour n'importe quel volume, ce qui permet de comparer 2 chromatogrammes, qui n'ont pas été fait avec le même volume.

- Chromatographie échangeuse d'ions, quels ions on élimine ?

→ Théoriquement tous, mais si la charge n'est pas la même, ça ne fonctionne pas bien

- Eau du robinet dans chromatographie échangeuse d'ions, quelque chose se passe, quoi ? dans les adoucisseurs par exemple

→ On fixe les Ca^{2+} et Mg^{2+} , le carbonate est extrait aussi, → utile

- Interactions ions-dipôles : ordre de grandeurs ?

→ 100aine de kJ/mol et ion-ion, ~500

- Si pic non symétriques, ou non gaussien, est-ce que ça change la démonstration ?

→ Symétrique non gaussien c'est pareil, par contre les non symétriques c'est beaucoup plus compliqué (si le pic traîne ou s'il est en avance), les pics non symétriques sont de plus très courants.

- Commentaires

- Les démonstrations sont un peu superflues, car elle n'est pas entière, notamment pour le t_R et le k' .

- Donner des valeurs numériques, notamment aux cas limites (valeurs trop faibles ou trop fortes) exemple : si k' trop grand, manip trop longue, si k' trop court, les solutés sortent tous au même endroit

- Même si les forces intermoléculaires sont PR, il faut parler des Van Der Waals et liaisons hydrogènes. (Triangle d'interaction phase stat – phase mobile – soluté)
- Essayer de séparer un peu dans le plan la chromato analytique et la chromato séparative.
- Montrer qu'on peut moduler les phases stat et phases mobiles
- Parler de la **résolution**
- Plan du prof : Les grandeurs caractéristiques de la plupart des techniques de chromato (peu de démonstrations), possibilité de parler des détecteurs, partie à la fin quantitative avec étalon externe et étalon interne (toute la partie injection de volume est importante) très important. Présenter un protocole opératoire type (pour les deux méthodes étalon) ? Partie technique : phase mobile, phase stationnaire, détecteur (montrer la modulation de polarité, très important). Prédire les temps d'élution : effet de la température par exemple. Possibilité de silyler si les liaisons H sont gênantes.
- Echangeuse d'ion pas forcément à traiter (car pas une séparation) (conclusion)
- Exclusion stérique pas forcément à traiter car tous les principes physiques sont différents (conclusion)
- CPG : phase mobile = gaz parfait, on considère qu'il n'interagit pas

LC30 : Dédoublément d'un racémique

(Méthodes de séparation en chimie)

● Sources

- Chimie organique – Clayden

Chapitre stéréochimie

- faidherbe.org – Gérard Dupuis

Enantiomérisation ou Stéréochimie dynamique

- ICO – Drouin

Ch4 Stéréoisomérisation (compléments sur le dédoublement)

● Proposition de plan

- Niveau : L3
- Prérequis
 - Stéréochimie
 - Chimie organique classique
 - Contrôle cinétique et thermo
- Contexte

Etudiants de L3, autre moyen d'obtenir des énantiomères purs que la stéréosélectivité

- Introduction

Notre nez et notre bouche différencie les énantiomères

Odeur (ex limonène)

Gout (ex : asparagine)

Autre ex, médicament/poison (Thalidomide) : gros intérêt pharmaco de séparer des énantiomères

Mais énantiomères ont les mm propriétés physico chimiques sauf pouvoir rotatoire, on ne peut pas les séparer grâce à ça mais réagissent différemment avec un composé chiral

I) Formation de diastéréoisomères

1) Estérification

Clayden p323

On souhaite séparer 2 alcools énantiomères (pentan-2-ol)

Ajout d'un acide chiral (R)-mandélique pour estérification, obtention de deux diastéréoisomères (propriétés physico-chimiques différents) donc séparation physique par chromatographie possible

Hydrolyse de chaque diastéréoisomère pour récupérer l'alcool énantiomère et recyclage de l'acide

2) Sels diastéréoisomères

Clayden p325

Rapprochement de deux centres stéréogènes par liaison ionique (précédemment liaison covalente)

Important de récupérer que le S-naproxène car seul énantiomère avec propriétés anti inflammatoires du couple

Naproxène = acide carbo

Préparation d'un carboxylate d'amine énantiomériquement pure : obtention de deux sels, l'un est soluble, l'autre cristallise donc séparation par filtration et récupération en milieu basique : sel de sodium

Recyclage de l'amine

Si pas possible de former un diastéréoisomère : séparation des énantiomères pas chromatographie chirale

Faidherbe (Pasteur)

II) Chromatographie chirale

Analogie main-gant : gants indifférenciables, même poids, même matériaux mais en interaction avec un environnement chiral on peut les différencier, par exemple une seule main correspond

Clayden p326

Phase stationnaire rendue chirale par ajout de composés énantiomériquement pur (ex : dérivé d'acide aminé)

Séparation d'un analogue du Valium : l'un a une plus faible affinité avec la colonne que l'autre (colonne = mains droites et passage de gants gauches et droits, seuls les droits sont retenus)

Faidherbe (cyclodextrine)

III) Dédoublage cinétique

1) Epoxydation de Sharpless

Faidherbe (Stéréochimie dynamique)

Dédoublage basé sur la différence de vitesse entre de réaction de chaque énantiomère vis à vis d'un composé chiral

Epoxydation de Sharpless

(dans le Smith différenciation stérique bien expliqué)

2) Dédoublage enzymatique

Cas particulier du dédoublage cinétique car catalyseur = enzyme

Clayden p1150

Réduction de l'acide pyruvique par NaBH_4 : obtention de l'acide lactique racémique

Mais si réduction par NADH catalysée par l'alcool déshydrogénase de foie, obtention que d'un seul énantiomère : acide (S)-(+)-lactique

ICO p690

Hydrolyse enzymatique d'ester : un seul des énantiomères s'hydrolyse assez rapidement => différenciation (bcp d'exemples)

- Conclusion et ouverture

Comparaison par rapport à la stéréosélectivité, dédoublement = perte de 50% de la matière sauf si épimérisation possible

LC31 : Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

(Transfert d'électrons)

- Sources

- Miomandre

- Proposition de plan

- Niveau L2
- Prérequis
 - Courbes intensité potentiel
 - Relation de Nernst
- Introduction

Autres conversion chimique → électrique que la pile, mais non utilisable, exemple corrosion ?, aspect historique Volta etc, problématique actuelle

I) Aspects thermodynamiques de la pile

Suit le plan du Miomandre

- 1) La pile Daniell
- 2) Généralisation
- 3) Caractéristique d'une pile

II) Autres exemples de piles

- 1) La pile Leclanché
- 2) La pile alcaline
- 3) Pile au lithium

III) Piles à combustibles

(le développement thermo du Miomandre est léger)

- 1) Historique
- 2) Principe
- 3) Perspectives

<https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-renouvelables/tout-savoir-lhydrogene>

Source d'énergie très prometteuse : on stockerait le surplus d'électricité par hydrolyse de l'eau par exemple ce qui donne de l'hydrogène, puis on réutilise cet hydrogène dans les piles à combustible
(voir rapport de l'agence internationale de l'énergie IEA)

LC32 : Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

(*Transfert d'électrons*)

- Sources

- Miomandre

- Proposition de plan

- Prérequis
 - Courbes intensité-potentiel

I) Thermodynamique et cinétique de l'électrolyse

- 1) Apport d'un travail électrique à un système chimique
- 2) Cinétique de la réaction

II) Stockage de l'énergie chimique

- 1) Accumulateurs
- 2) L'hydrogène

Lorsqu'on produit de l'énergie solaire ou éolien, il peut y avoir un surplus, pour stocker : accumulateurs, ou alors : électrolyse de l'eau pour donner de l'hydrogène = Un des avènements de l'énergie : rapport de l'IEA sur l'hydrogène

III) Utilisation en synthèse

- 1) Synthèse des peroxydisulfates

Faire toute la démonstration du TP = stockage de l'énergie chimique dans la liaison O-O ? (vérifier), peut être comparer l'énergie de la liaison O-O et l'énergie électrique apportée par molécule ? (pas sûr que ça soit faisable)

- 2) Synthèse industrielle du chlore

Montrer que c'est la seule (l'une des seules ?) manières de synthétiser Cl_2 au niveau industriel. Shriver Atkins, partie sur les halogènes (miomandre)

- Conclusion et ouverture

Energies renouvelables, importance des accumulateurs pour voitures électriques, importance de l'hydrogène pour les mix énergétiques futurs, carte de l'énergie electricitymap.org ? montrer les pays qui utilisent énormément d'énergies renouvelables comme l'Allemagne ou les pays du nord ?

LC33 : Corrosion

(Transfert d'électrons)

• Sources

- Electrochimie - Miomandre

A utiliser en priorité

- Chimie générale - René Didier

A utiliser en priorité

- Chimie générale - McQuarrie

Schéma de corrosion et de protection p 921-922

- Chimie Physique - Atkins

Quelques notions p 948-950

- H Prépa Matériaux inorganiques

Partie sur la corrosion : corrosion humide et méthodes de protection p197

- Bottin Mallet T2

Quelques notions p205

• Proposition de plan

- Niveau : L3
- Prérequis :
 - Electrochimie : oxydoréduction, Buttlér Volmer, droites de Tafel
- Contexte/Introduction

I) Nature de la corrosion

Didier p1037-1038

1) Définition

Corrosion = Oxydation d'un métal en M^{n+}

Corrosion sèche avec O_2 , Cl_2

Corrosion humide => facteurs pour qu'il y ait corrosion

2) Types de corrosion

Uniforme : surface parfaitement homogène, toute la surface attaquée de la même manière, pas de circulation d' e^- au sein du métal (ex : Fer immergé dans eau acidulée parfaitement agitée = corrosion chimique)

Différentielle : hétérogénéité, attaque différente sur 2 zones = corrosion électrochimique => micro piles de corrosion (Schéma de la goutte d'eau p921 McQuarrie)

II) Etude thermodynamique

Diagrammes E-pH du fer et de l'eau

1) Diagramme potentiel-pH de l'eau

2) Diagramme potentiel-pH du fer

III) Etude cinétique

Butler Volmer → Tafel → Diagramme d'Evans

IV) Protection contre la corrosion

Revêtement protecteur

Métaux naturellement protégés

Anode sacrificielle

Protection cathodique

Protection anodique

Inhibiteurs de corrosion

LC34 : Oxydation et réduction en chimie organique (*Transfert d'électrons*)

● Sources

- Clayden

Pour les réactions simples et les tableaux récap

- Carey Sundberg, tome 2

C'est là qu'il y a les vrais exemples avec rendement et excès énantiomérique

- Bruckner

Les explications rentrent bien dans le détail

- Rabasso

Pour avoir un aperçu rapide de toutes les ox et red courantes pour préparer les questions

● Proposition de plan

- Niveau : L3
- Prérequis

Oxydation

- Des alcènes (O_3 , mCPBA, MnO_4^-)
- Des alcools, dérivés carbonylés, par le chrome VI (Jones, Collins, Sarret)

Réduction

- Hydrogénation catalytique
- Dissolution des métaux
- Hydrures simples
- Contexte

C'est l'année où les étudiants apprennent la stratégie de synthèse. Le but de la leçon est de donner un aperçu de l'étendue des outils à la disposition de l'organicien en laboratoire pour mettre au point sa stratégie de synthèse

- Introduction

Le cours se concentre sur :

- Les alcools
- Les aldéhydes
- Les cétones
- Les esters

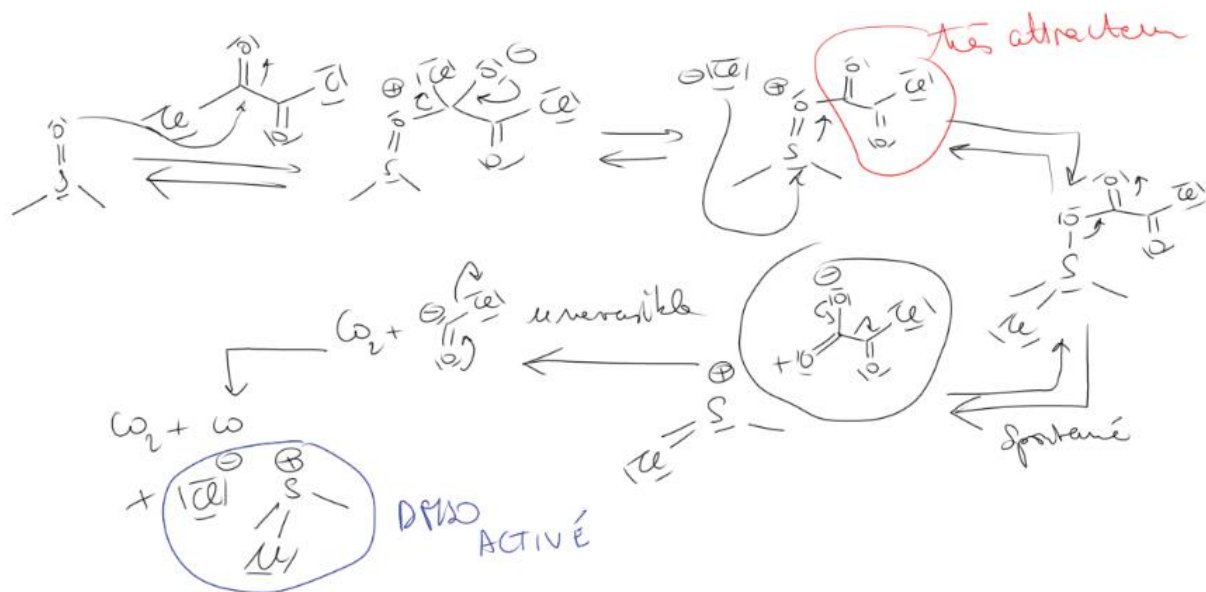
- Les acides carboxyliques

Déjà vu : Cr VII, mais très toxique, suroxydation (difficile de s'arrêter à l'aldéhyde). MnO_4^- , pas sélectif, et MnO_2 pour oxyder les alcools allyliques et benzyliques.

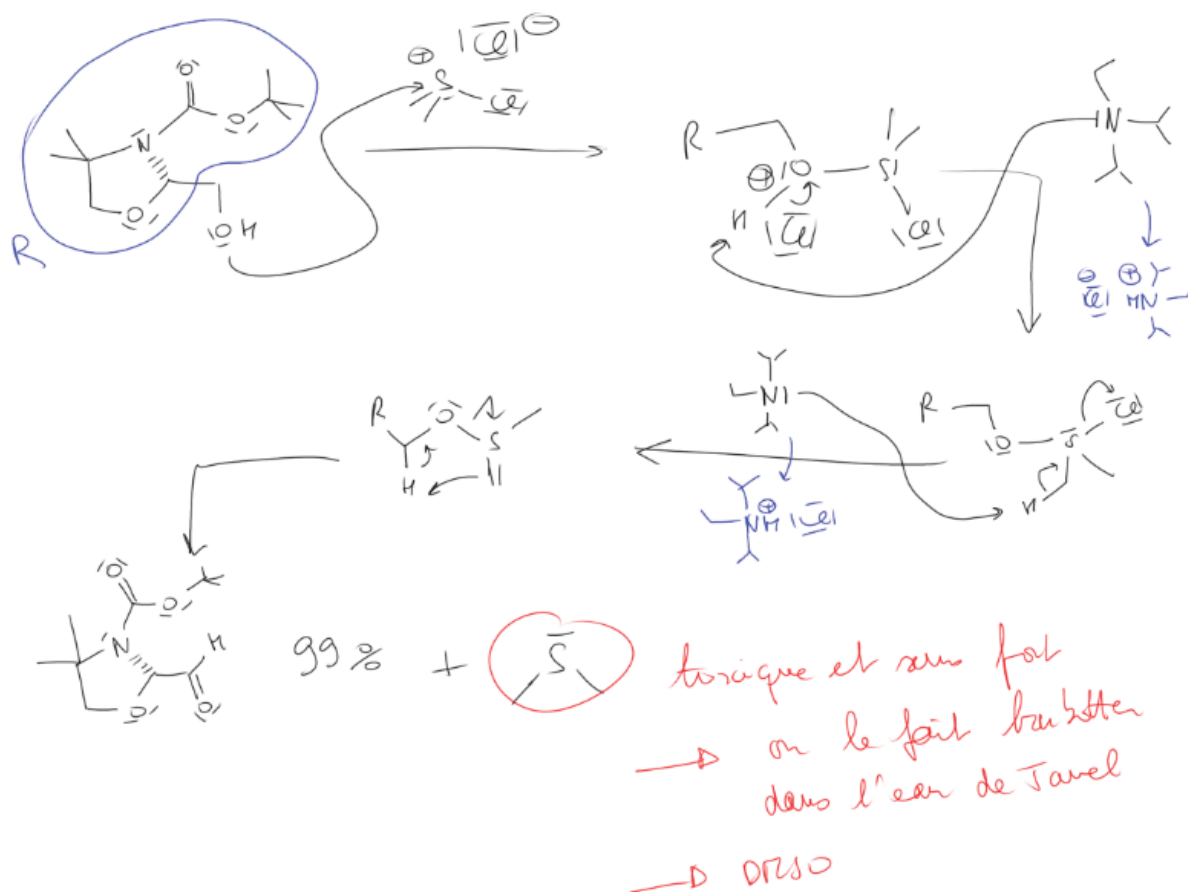
D) Oxydation

1) Swern

Utilise le DMSO pour l'oxydation des alcools, il doit d'abord être activé par un électrophyle comme le chlorure d'oxalyle (vraie réaction de swern)

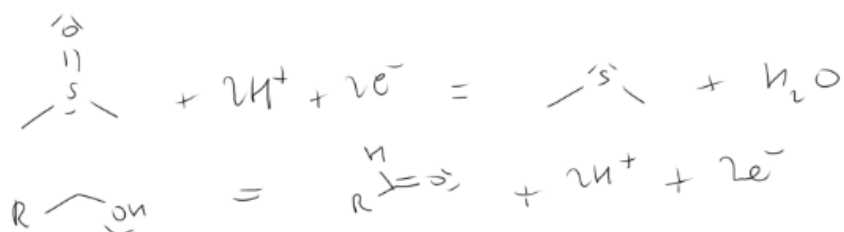


Exemple d'utilisation sur une molécule sensible : (exemple du Carey Sundberg tome 2, page 1071, réaction numéro 6^f)



(J'ai oublié un doublet sur le soufre du diméthyle sulfure)

C'est une méthode très commode, qui offre des conditions très douces, le bilan est :



(mettre les nombres d'oxydations)

Cependant il y a des cas où ça ne fonctionne pas (exemple avec un groupement thiophénolate, bruckner page 754, montrer que si on fait swern, on élimine le thiophénolate à cause de la base, sans refaire le mécanisme)

Il faut utiliser une technique sans base → Dess-Martin

2) Dess-Martin

Mécanisme du bruckner page 754, ne pas montrer la formation du periodinane de Dess-Martin. Montrer tous les nombres d'oxydation

Ecrire les équations redox et le bilan

Evidemment il reste d'autres oxydants, comme des composés à l'osmium, ou au ruthénium qu'on pourra voir en TD

On a vu comment oxyder les alcools, sélectivement en aldéhyde, cétone ou acide carboxylique. On va voir l'opération inverse

II) Réduction

On connaît l'hydrogénation catalytique, mais difficile si il y a des c=c, on a vu également l'utilisation d'hydrures simples comme NaBH₄ ou LiAlH₄, voici un petit récapitulatif : (tableau du clayden page 534)

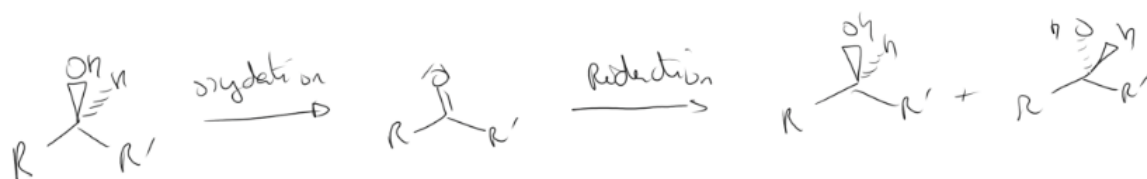
- LiAlH₄ : est le plus puissant, il réduit presque tout, jusqu'aux esters, voir parfois les acides carboxyliques, mais en général, il vaut mieux se placer dans les conditions les plus douces possibles. De plus LiAlH₄ est délicat, il prend feu à l'humidité par exemple.
- LiBH₄ : est très similaire mais ne réduit pas les acides carboxyliques : meilleure chimiosélectivité
- NaBH₄ : en plus réduit très lentement les esters : meilleure chimiosélectivité
- BH₃ réduit très mal les aldéhydes, esters et cétones mais très bien les acides carboxyliques

On a donc une série d'outils chimiosélectifs très efficaces, mais aussi des outils régiosélectifs avec le DIBAL-H par exemple.

1) Wolf Kishner (pas si important, passer directement à la stéréo ?)

2) Réductions énantiosélectives stœchiométriques

Un autre contrôle important lors d'une réduction est le stéréocontrôle, en effet, quand on oxyde, on perd la stéréosélectivité



Il faut donc des outils de réduction qui orientent la stéréochimie

On peut utiliser des réactifs chiraux comme des alpinés borane, ou chloroborane de Brown

Mécanisme bruckner page 423, exemples à projeter depuis le pwp (ou pdf) pour avoir des rendements

Ces réactions sont stœchiométriques, c'est-à-dire qu'un réactif borane réagit avec 1 substrat, or le réactif est très cher, on s'oriente plutôt vers des réactions catalysées

3) Réduction énantiosélective catalytique

Réaction de Corey Itsuno, utilise l'oxazaborolidine comme catalyseur

C'est une réduction d'une cétone par BH_3 en présence d'un catalyseur chiral, c'est de la catalyse asymétrique

Mécanisme :

Voir le bruckner page 425 et le clayden pages 1114 et 1115

Exemples de vraies synthèses dans le carey sundberg tome 2 page 278-279, et pages 281 (choisir une de ces synthèses pour illustrer)

- Conclusion et ouverture
 - Pratiquer en TD les mécanismes avec réactifs types alpines borane
 - Noyauri qui demande un peu plus de temps (voir le mécanisme avant si on fait une ouverture dessus !) attention, c'est une mauvaise ouverture, car c'est stœchiométrique, donc éviter
 - Epoxydation de sharpless : revoir aussi avant
- Commentaires et questions
 - CO est l'une des fonctions les plus importantes en chimie organique, d'où le choix de la leçon
 - En recherche il y a presque 1 CO minimum par molécule
 - Cette fonction est très facilement manœuvrable (attaque nucléophile par le o, le H en alpha et en beta peuvent réagir, et attaque nucléophile sur le C du carbonyle
 - Parler du périodine supporté par un polymère
 - Questions sur le test au 2,4DNPH
 - Se renseigner sur la fabrication des alpines borane
 - CBS : empêcher C=O de se mettre de l'autre côté → énantiomère, insister sur ce point
 -

LC35 : Oxydo-réduction dans la matière vivante

(Transfert d'électrons)

● Sources

- Stryer

Chapitre : « the light reactions of photosynthesis »

- Chottard, tome 3
- Clayden
- Depesay

● Proposition de plan

- Niveau L3
- Prérequis
- Contexte
- Introduction

Récupérer les couples rédox dans le Stryer, attention H^+/H_2 est pas à 0V, car le pH standard est 7 en biochimie

I) Réduction

1) Aldéhyde en alcool

- Depesay, pages 67, 165 : Comparaison avec $NaBH_4$
- Clayden page 1385 : Utilisation du couple $NAD^+/NADH$

Stéréosélectivité, marquage isotopique

2) Réduction d'une cétone

- Acide pyruvique → acide lactique Clayden page 1383

Stéréosélectivité

Participation de Ag^+ pour chélater

Marquage isotopique

Modélisation au laboratoire

3) Amination réductrice

Clayden p1385, comparaison avec $NaBH_3CN$

Aminotransférase

II) Oxydation

1) Alcool en aldéhyde

Depesay p165

Alcool déshydrogénase

Sélectivité

2) Oxydation de thiols en disulfures

Clayden p1354

Cheveux, cystéine → cystine

Glutathion avec H₂O₂ → S-S

III) La photosynthèse

Siège de réactions redox

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Photosynth%C3%A8se>

Donner équation bilan (intro du chapitre du stryer)

1) Structure de pigments

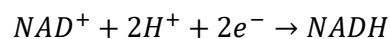
Chlorophylle A et B avec Ag²⁺

Caroténoïdes

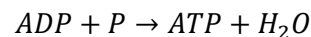
Spectres d'absorption

La chlorophylle excitée peut se désexciter de plusieurs manières, elle peut perdre un électron et le donner à un accepteur d'électrons.

2) En présence de lumière



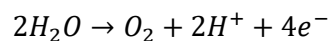
Puis photophosphorylation



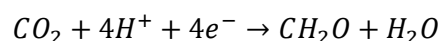
Avec P = phosphate organique

3) Oxydation de l'eau, réduction du carbone

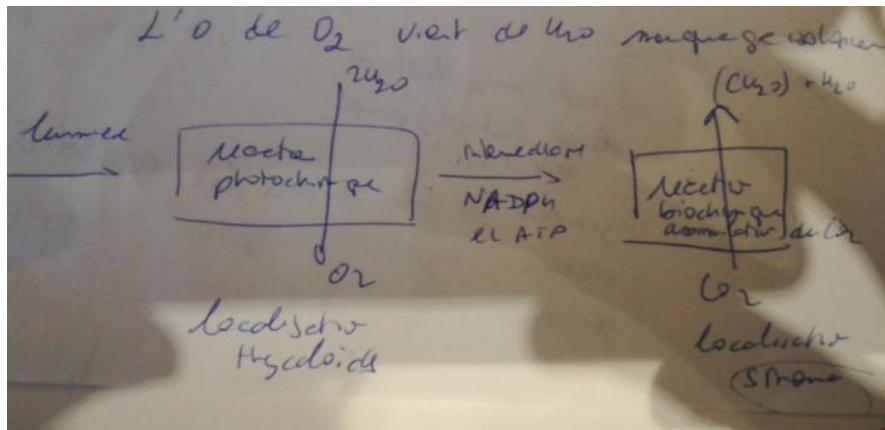
Stryer



Avec participation de $NAD^+/NADH$



Le O de O₂ vient de H₂O : marquage isotopique



- Conclusion et ouverture

LC36 : Construction du squelette carboné en chimie organique (Chimie moléculaire)

● Sources

- Chimie organique T1 - Rabasso
- Chimie organique - Vollhardt
- Chimie organique - Clayden
- Chimie organique avancée T2 - Carey Sundberg
- ICO -Drouin
- Chimie organique PC-PC* - Mesplède

● Proposition de plan

- Niveau : L2
- Prérequis :
 - Polymérisation radicalaire
 - SN, AN
- Contexte/Introduction

Début d'une synthèse : construction du squelette puis aménagement fonctionnel

I) Pétrochimie

Vollhardt p86-89

1) Craquage

Craquage = pyrolyse du pétrole, une étape du raffinage

Raffinage du pétrole : 90% brûlé et 10% utilisé en chimie (besoin de chaînes beaucoup plus courtes)

Pyrolyse : chauffage à HT sans oxygène, obtention de radicaux très réactif

ex pyrolyse de l'hexane (p86) : plusieurs ruptures possibles, obtention de plusieurs radicaux

Recombinaison des radicaux : obtention d'alcanes (peu réactif en chimie organique)

Plus important : arrachement d'un hydrogène pour obtenir un alcène

2) Reformage

Obtention de cycles aromatiques par reformage (p89)

Le reformage catalytique permet de modifier la structure d'une chaîne carbonée avec conservation du nombre d'atomes de carbone. (isomérisation, cyclisation)

3) Polyaddition

Polymère vinyliques (ICO p222)

Ex avec le polyéthylène => matière plastique la plus utilisée (moitié des emballages)

II) Utilisation d'organométalliques

1) Addition nucléophile

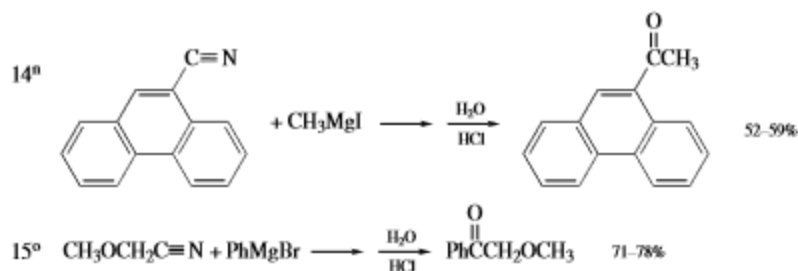
Clayden p184-192

Préparation des organométalliques

Addition nucléophile sur CO_2 => un C supplémentaire

Plusieurs carbones supplémentaires : addition sur une cétone

Carey Sundberg T2 p449 : réaction sur les nitriles



(Rabasso T1 p243-244)

2) Substitution nucléophile

Wurtz (Rabasso p166)

Epoxyde (ICO p541 réaction 6) ouverture d'epoxyde par un organomagnésien

III) Création de doubles liaisons C=C

3) Wittig

Rabasso T1 p200

Clayden p689-693

4) Aldolisation-Crotonisation

Clayden p615-617

Mais aussi cyclisation => annélation de Robinson

IV) Cyclisation

1) Annélation de Robinson

Clayden p638-639

2) Diels Alder

Chimie organique Mesplède p141 et Clayden 879-891

(réaction concertée)

- Conclusion

Chimie moderne chimie organométallique réaction de couplage (Suzuki), métathèse

LC37 : Aménagement fonctionnel en chimie organique

(Chimie moléculaire)

- Chimie organique T1 - Rabasso
- Introduction à la chimie organique - Drouin
- Chimie organique - Clayden
- Chimie organique PC-PC* - Jacques Mesplède
- Mécanismes réactionnels en chimie organique - Reinhard Bruckner

• Proposition de plan

- Niveau : L1/L2
- PR
 - Site électrophile/nucléophile
 - Polarité, électronégativité
 - Réactivité des hydrocarbures (halogénéation d'un alcène)
- Contexte / introduction

Accompagner cours sur construction du squelette carboné.

Aux cours des 2 premières années les deux thèmes sont abordés

En première année, l'aménagement fonctionnel est évoqué avec la SN ou attaque d'un organomagnésien sur site électrophile.

En deuxième : SEAr, oxydation /réduction, insertion de fonctions intéressantes pour la synthèse envisagée à partir de produits chimiques naturels ou faciles à synthétiser

L'obtention d'un dérivé halogéné est acquise par les étudiants

Polysubstitution et orientation d'une SEAr pas faite dans cette leçon

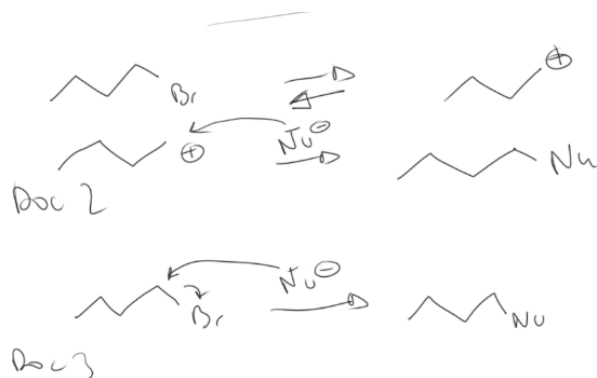
I) Ajout de fonction sur une chaîne linéaire

1) Chaîne électrophile

Réactivité alcane faible réactivité à cause de la faible différence d'électronégativité : à partir d'un alcène (Rabasso p103, ICO p231) homologue en nombre de C, on obtient un dérivé carbonyle => carbone attaché à l'halogène désormais électrophile

Attaque par un nucléophile possible, C va subir une substitution nucléophile : remplacer halogène par Nu (Rabasso p151, Clayden p328)

Pour la substitution, 2 mécanismes suivant la cinétique et les conditions opératoires



Doc 1 : SN1

Doc 2 : SN2

Parler de la stéréochimie selon les deux mécanismes

Exemple ion cyanure, doc 4 (Rabasso p 242)



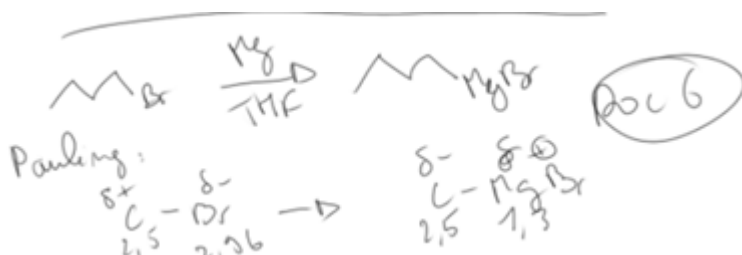
Détailler mécanismes pour H_2O et NH_3 (pb avec NH_3 plusieurs substitutions donc obtention sel d'ammonium)

2) Chaîne nucléophile

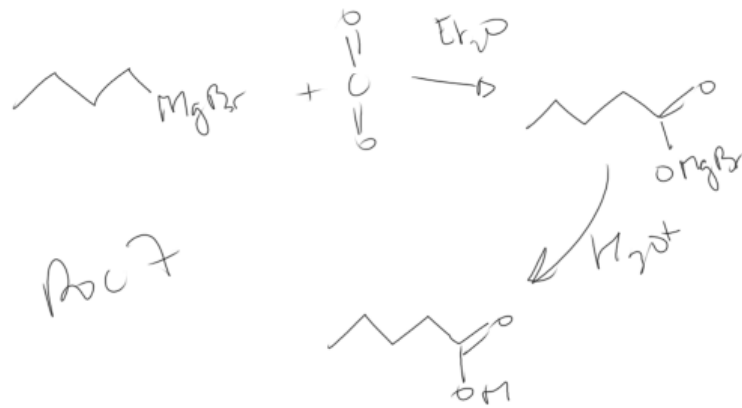
C rendu nucléophile en insérant un magnésium dans la liaison C-X

Electronégativité de Pauling pour C (2.5), Br (2.96), Mg (1.3)

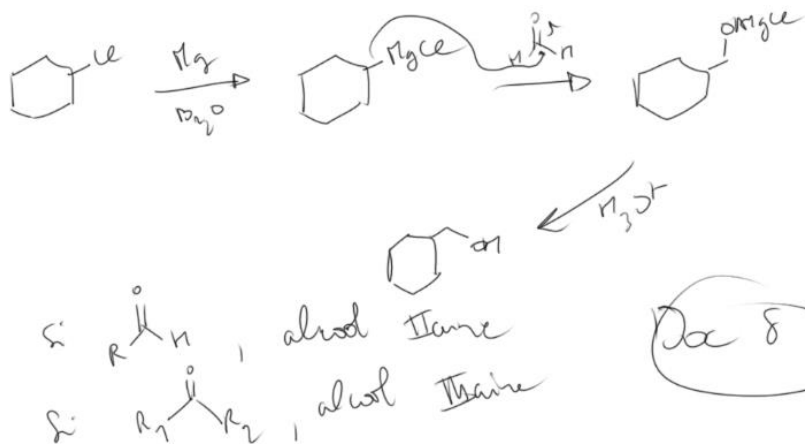
Synthèse d'un magnésien, doc 6 (Clayden p183-184)



Préparation d'acides : Utilisation du magnésien, doc 7 (Clayden p190)



Préparation d'alcools (Clayden p191)



Pour aldéhyde et cétone (projeter Clayden p192)

Plus simple d'ajouter un e fonction sur un cycle aromatique, il n'a pas besoin d'être activé, il est riche en électrons et donc peut effectuer des SEAr

II) Ajout de fonction sur un aromatique

2 cas :

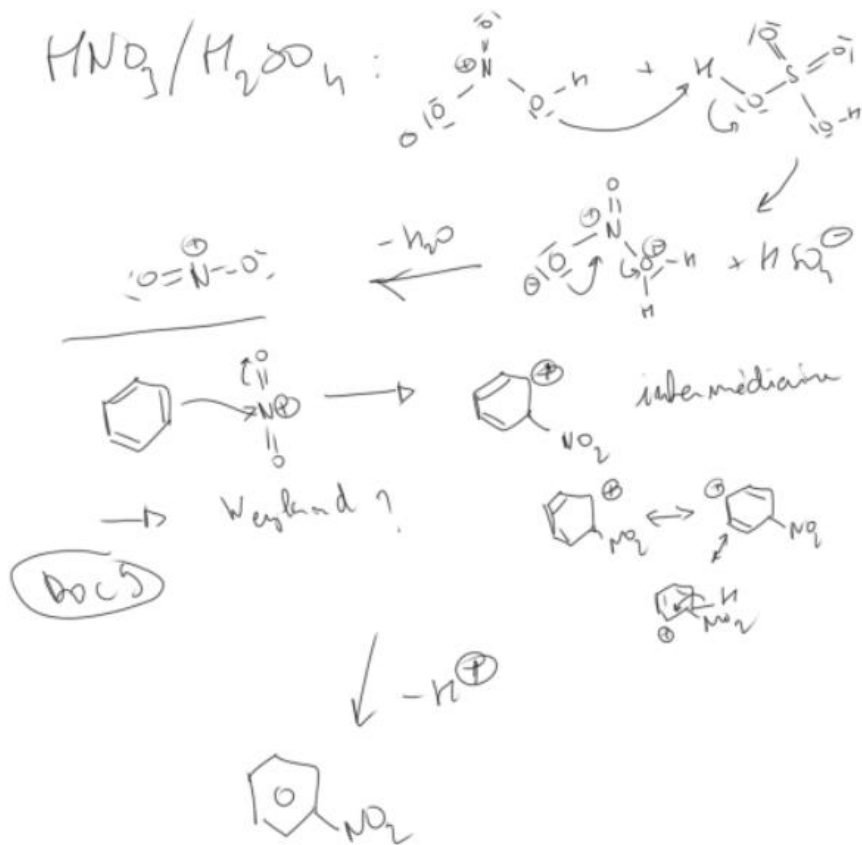
- électrophile sans carbone
- électrophile avec carbone

1) Nitration

Quel électrophile ?

Doc 9 : Préparation de l'électrophile (Clayden p476)

intermédiaire plus instable que le réactifs de départ mais intermédiaire stabilisé par les intermédiaires de Wheland



Conditions opératoires réelles Doc 10 (ICO p302)

proportions HNO_3 (60)/ H_2SO_4 (25)/ H_2O (15)

Doc 10



2) Acylation

Clayden p477

Mesplède p213

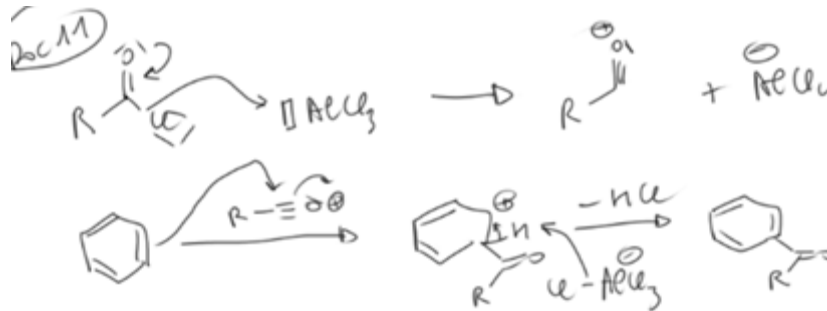
Ajout d'une fonction cétone sur un aromatique

Préparation de l'électrophile à partir d'un dérivé carbonyle

Doc 11 :

Rapprochement avec l'expérimental :

- Pas de solvant protique à cause de la réaction avec AlCl_3 (manque dans le mécanisme du doc 11)
- Contrairement à l'alkylation de FC, AlCl_3 n'est pas utilisé en quantité catalytique car l'O du carbonyle retient un AlCl_3 (hydrolyse obligatoire)



Autre réactif possible : anhydride acétique, intéressant si il est cyclique car insertion de deux fonctions en une seule fois (exemple)

Mais désavantage : nécessaire d'utiliser 2 équivalents d' AlCl_3 pour une acylation

III) Modification de fonction

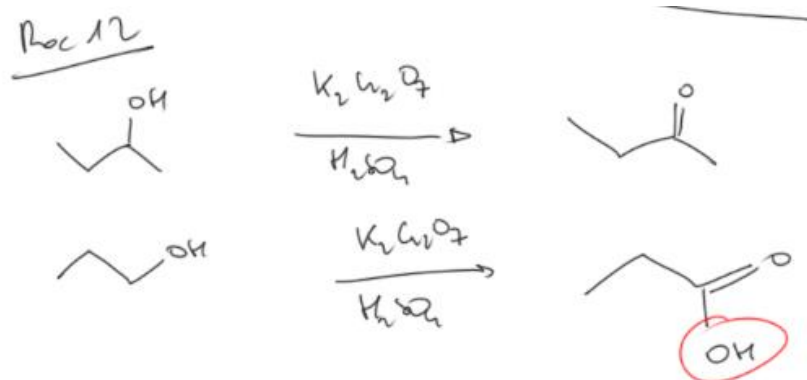
1) Oxydation

Clayden p194

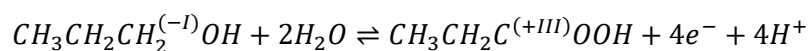
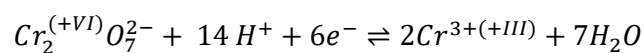
Bruckner p494

Réactif de Jones : CrO_3 avec $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

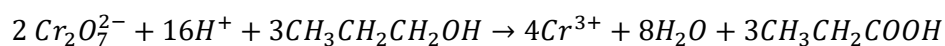
Exemples avec alcools primaire et secondaire



Donner les demi équations



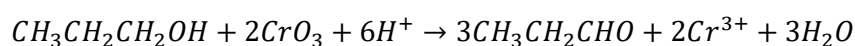
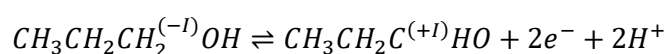
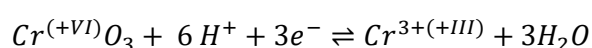
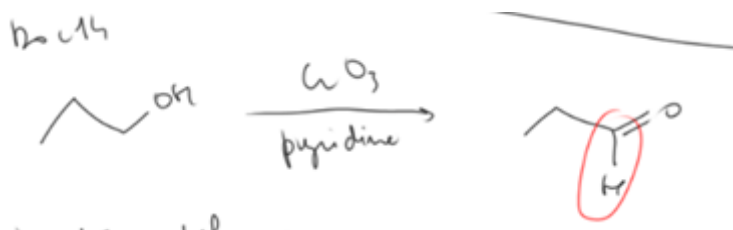
Equation bilan :



Donner les 2 E° des couples acide/aldéhyde et aldéhyde/alcool pour expliquer l'oxydation jusque l'acide

Si on souhaite une fonction aldéhyde : 2 astuces

- distiller l'aldéhyde au fur et à mesure
- réactif de Sarret : $CrO_3 + pyridine$

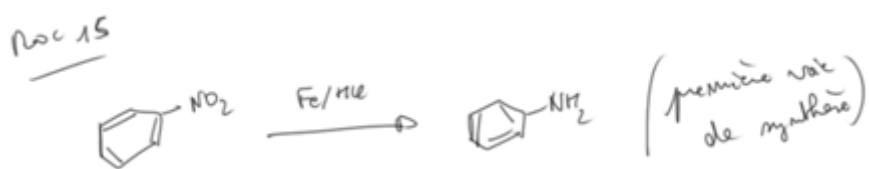


Très toxique mais fonctionne très bien donc encore utilisé

Méthode alternative (à projeter) : ions hypochlorites réduits en Cl^- (Clayden p195)

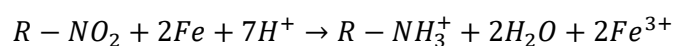
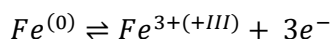
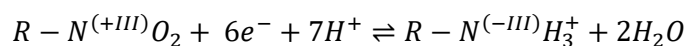
2) Réduction

Réductions des groupements nitro et cyano pour obtenir une amine primaire doc 15 (Mesplède p211, Rabasso p 277)



Première voie de synthèse des amines aromatiques

Utilisation de Fe (oxydé en Fe^{3+}) ou Sn (oxydé en Sn^{4+}) ou Zn (oxydé en Zn^{2+})



Réduction par $LiAlH_4$ du nitrile (Rabasso p276)



Mécanisme

Autres réducteurs ? H_2 cata

3) Réaction entre 2 fonctions

Faire réagir 2 fonctions entre elles

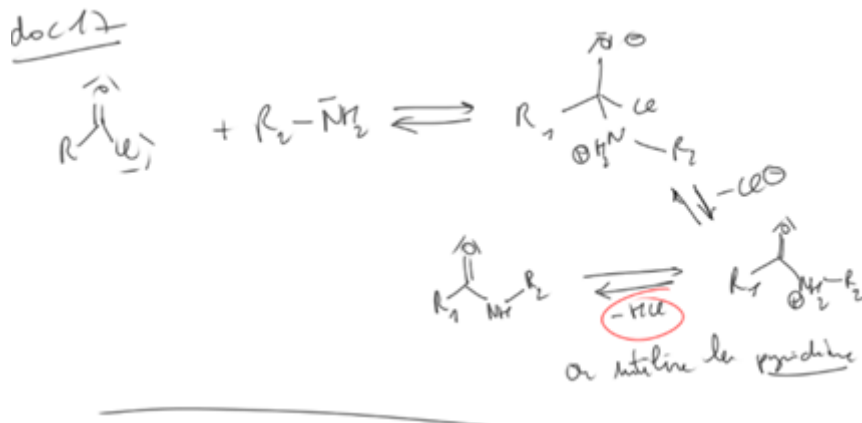
Cas le plus simple : estérification (Clayden p208)

Mécanisme, catalysée en milieu acide

Rendement faible, 2 solutions :

- élimination de l'eau avec un Dean Stark pour déplacer l'équilibre
- utilisation d'un dérivé d'acide => équation bilan (meilleur rendement)

De la même manière obtention d'un amide : mécanisme avec pyridine => chlorure de pyridinium pour éviter le milieu acide qui peut toucher le substrat (Clayden p 726)



- Conclusion

Prochaine étape d'une synthèse : contrôle de la stéréochimie

- Commentaires

- Ne pas faire à moitié les mécanismes, soit on fait le mécanisme rigoureusement en entier, soit on met juste le bilan (soit on projette)
- Justifier au maximum les procédures opératoires
- Mettre dans les prérequis : réactivité des hydrocarbures, alcane, alcène, alcyne → synthèse des dérivés halogénés déjà vu, ce qui permet d'éviter de dire qu'on admet la réaction
- Mieux détailler l'arrivée à Gabriel : montrer les mécanismes avec l'eau et avec l'amine, et montrer qu'avec l'amine, on peut continuer les substitutions → Gabriel (si on garde Gabriel, en L1/L2, il n'est pas facile, il faut le développer ou ne pas le faire)
- Attention, parler de la TNT fais qu'on doit parler de l'orientation des groupes (polysubstitution), si on veut le dire, il faut dire que la réaction est régiosélective et qu'elle sera vue dans une prochaine leçon
- Friedel Crafts : préciser les conditions opératoires : solvant, catalyseur et quantité à utiliser : Alkylation : $AlCl_3$ en catalytique, pour l'acylation : quantités stoechiométrique car cétone : base de Lewis, elle capture $AlCl_3$, il faut une quantité stoechiométrique → il faut hydrolyser, alors que dans l'alkylation ce n'est pas le cas.
- Friedel Crafts : autre intérêt, si on utilise un anhydride d'acide, on peut obtenir la même chose, mais le sous-produit est un carboxylate. Cette fois il faut 2eq d' $AlCl_3$, mais si on utilise un anhydride cyclique, on introduit 2 fonctions à la fois → important

- Ne pas regarder ses feuilles quand on fait les bilans rédox
- Les hydrates de CO ne se font pas vraiment, à moins d'avoir deux groupements très attracteurs (exemple : deux CF_3), pas facile à expliquer en L1/L2, en plus c'est qu'une hypothèse. Il vaut mieux donner les E° des deux couples acide carbo/aldéhyde, aldéhyde/alcool.
- Ne pas parler de Dess martin et Swern (trop compliqué), parler des ions hypochlorites à la place
- Bilans redox pour la réduction
- Dire qu'il y a d'autres réducteurs possibles que $LiAlH_4$, sans rentrer dans le détail
- Esterification : il faut protoner pour faire le mécanisme : TRES important, catalysée par les acides
- Conclusion : construction du squelette et aménagement fonctionnel → contrôler la stéréochimie ! (important). La stéréosélectivité peut même être abordée si on enlève Gabriel, notamment pour développer SN_1 et SN_2 (stéréosélectivité perdue dans SN_1).
- Questions
 - Quel est l'intérêt de la synthèse de Gabriel ? Ne permet d'obtenir que l'amine primaire ! si on fait la réaction normalement par substitution, l'amine réagit plusieurs fois
 - Gabriel : pourquoi on prend l'hydrazine à la fin et pas l'ammoniac ? car le produit final est entièrement conjugué, ça aide la thermodynamique, et le produit précipite
 - Intérêt de rajouter de la pyridine ? Permet d'éviter de se retrouver en milieu acide, si la molécule a des doubles liaisons par exemple.

LC38 : Synthèse totale et analyse rétrosynthétique (Chimie moléculaire)

● Sources

- Clayden

Chapitre 30 ou 28 en fonction de l'édition (dans la leçon il est noté chapitre 28)

Le chapitre s'appelle : analyse rétrosynthétique. Si on ne le trouve pas → prendre une autre édition.

- Carey sundberg tome 2

Chapitre 13

- Article du BUP : Synthèse organique, une approche rétro – Foulon

http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=2840

- Articles Wikipédia

Synthèse convergente : https://fr.wikipedia.org/wiki/Synth%C3%A8se_convergente

Synthèse divergente : https://fr.wikipedia.org/wiki/Synth%C3%A8se_divergente

● Proposition de plan

- Niveau L3
- Prérequis
- Protection et activation de fonctions
- Contexte
- Introduction

Ingéniosité, créativité → importance d'outils pour guider la créativité

I) Concepts de la rétrosynthèse

Tout est dans le BUP

1) Principe et définitions

Molécule cible

Analyse rétro

Coupure (être bref, on le développe après)

Synthon

Réactif

Symbolisme : vague, double flèche, flèche simple

2) Coupure stratégique

Utiliser le Clayden, chapitre 28 (analyse rétrosynthétique)

3) Choix du donneur et de l'accepteur

Traiter directement les exemples suivants pour expliquer :

$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{EtMgBr}$

Diels Alder

Dans le BUP

Montrer que si on inverse donneur et accepteur, ça devient trop compliqué

II) Stratégie de synthèse

1) Synthèse convergente/divergente

Opposé à la synthèse linéaire → problème de rendement, prise en compte du solvant, de l'énergie utilisée

Carey Sunberg tome 2 et BUP

L'article wikipédia est simple sur le sujet

Exemple : ne pas faire d'étape à faible rendement au début.

Ne pas faire une réaction qui utilise un réactif qui coûte cher au début

2) Protection de fonction

Traiter un cas simple

= chimiosélectivité

Exemple : Ostrone dans le BUP

3) activation de fonctions

4) Défonctionnalisation

Dans le BUP

III) Synthèse totale

Longifolène Carey Sundberg

Juvabione Carey Sundberg

ICI-D7114 Clayden chapitre 28 (analyse rétrosynthétique)

Choisir un des exemples et le développer dans les deux parties ci-dessous

1) Analyse rétrosynthétique

2) Stratégie de synthèse

- Conclusion

→ Sur la stéréochimie

LC39 : Utilisation de groupes protecteurs en stratégie de synthèse (Chimie moléculaire)

● Sources

- Chimie organique - Clayden
- Chimie organique avancée T2 - Carey Sundberg
- Protecting Groups - Kocienski
- Chimie organique - Vollhardt

● Proposition de plan

- Niveau : L3
- Prérequis :
 - Chimie organique classique
- Contexte/Introduction

Stratégie de synthèse

I) Stratégie de synthèse

1) Chimiosélectivité

Définition de la chimiosélectivité

Réaction sur le groupement le plus réactif vis à vis de la réaction

ex : cétoester, cétone fonction la plus réactive vis à vis d'une attaque nucléophile (Clayden p548)

Le problème se pose si l'on veut que seul l'ester réagisse => stratégie : désactivation de la réactivité de la cétone par un groupement protecteur

Ici protection avec un acétal, attaque de PhMgBr x2 pour obtenir un diol puis déprotection

2) Caractéristiques d'un groupe protecteur

Kocienski p2

Rendement de protection et déprotection proches de 100%

Déprotection : réaction de protection réversible dans des conditions spécifiques, produits de la déprotection facilement séparés

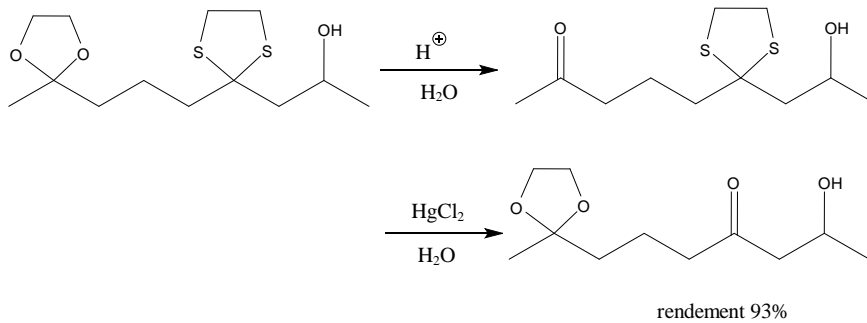
doit résister aux réactions et aux conditions du milieu réactionnel

Peu cher et disponible

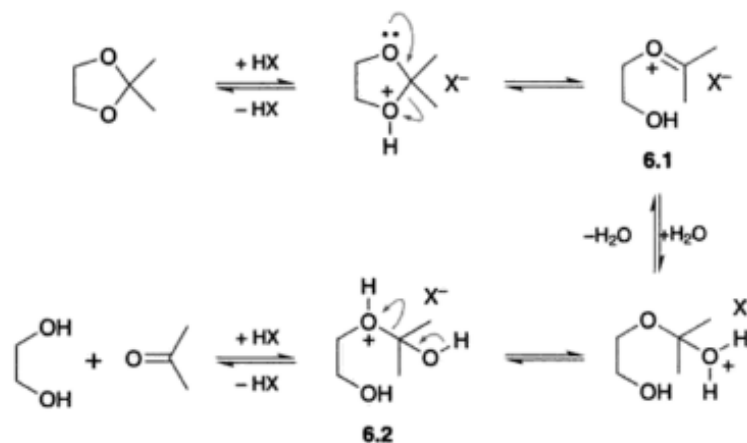
Il faut donc choisir la protection d'une fonction en fonction de la synthèse mais également en fonction des autres fonctions présentes

Si plusieurs protections, il faut une orthogonalité des protections : Deux groupements protecteurs sont dits orthogonaux s'il est possible d'en déprotéger un sans affecter l'autre.

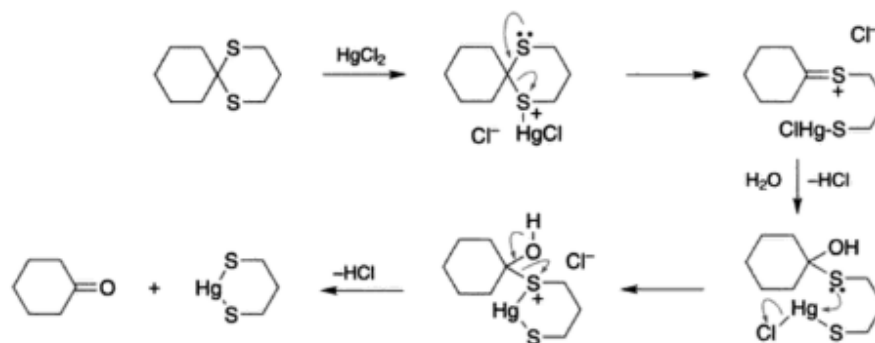
Exemple : composé possédant deux cétones, une protégée en acétal et l'autre en thio acétal



Mécanisme : (Kocienski p6)



Scheme 1.6



Scheme 1.7

II) Principales protections

1) Protection d'alcool

Carey T2 p823

Clayden p549-550 + p669

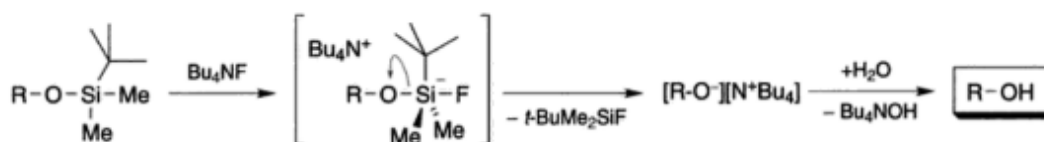
Exemple de réaction : SN d'un dérivé halogéné possédant une fonction hydroxyle par un réactif de Grignard

Pb : acidité du H de l'hydroxyle consomme un réactif de Grignard qui est une base forte

Protection résistante à des conditions basiques

3 protections :

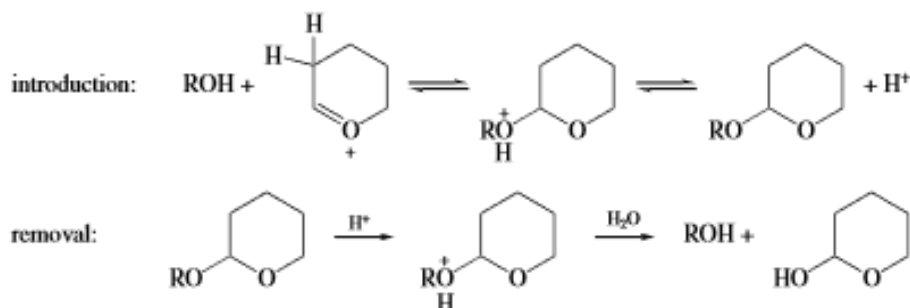
- éthers silylés (ex : TBDMS, déprotection par F⁻) catalyse nucléophile de l'imidazole



Scheme 1.8

(Kocienski)

- acétal (ex : THF, déprotection en milieu acide)



(Carey Sundberg T2)

- éther benzylique (Clayden p551) résiste aux conditions acides et basiques (orthogonale à THP par ex) déprotection par hydrogénation ou anion nucléophile

2) protection de cétone

III) Utilisation en synthèse peptidique

Synthèse peptidique = couplage d'acide aminé par liaison peptidique (amide)

Ex : 2 AA Leucine Glycine peuvent se coupler de plusieurs façons :

- (H₂N) Leu-Gly (COOH)
- (H₂N) Gly-Leu (COOH)
- (H₂N) Gly-Gly (COOH)

- (H₂N) Leu-Leu (COOH)

Mais on ne désire qu'un seul de ces couplages : Leu-Gly donc protection de la fonction alide de Leu et de la fonction acide de Gly

1) Protection d'amines

Faire les exemples sur la leucine

Pas de protection des amines sous forme d'amides en synthèse peptidique

3 protections possibles sous la forme d'un carbamate

- Cbz (Clayden p556-557)
- Fmoc (Clayden p559-560)
- Boc (Clayden p558-559)

Résumé de l'orthogonalité des groupements protecteurs amines

2) Protection d'acides

Ex sur la glycine

Protection des acides sous forme d'ester t-butylique obtenu par ajout d'isobutène et acide sulfurique (Clayden p556)

Résiste à l'hydrolyse basique mais déprotection par acide fort

3) Stratégie

Couplage Leu-Gly possible entre fonctions non protégés (acide activé par un agent de couplage sinon réaction non favorisée)

Si l'on souhaite continuer le couplage avec d'autres acides aminés ?

ex : oxytocine (Clayden p555)

=> Protection temporaire et permanente : protection permanente de la fonction acide de la glycine puis déprotection seule de la fonction amine de la leucine, ajout dans le milieu de la proline avec fonction amine protégée (protections temporaires des fonctions amines)

Mais si la chaîne latérale d'un AA est fonctionnelle elle doit être protégée de façon permanente !

ex : Tyr contient une fonction hydroxyle doit être protégé de façon orthogonale aux fonctions amines (si Cbz, déprotégé par H₂/Pd), Protection par THP possible

Merrifield : protection permanente de l'acide terminal par la résine et autres avantages (Volhardt p1255)

- Conclusion et ouverture

Sur l'analyse rétro synthétique ?

LC40 : Régiosélectivité

(Chimie moléculaire)

● Sources

- Clayden

Diels Alder, Additions conjuguées, Définitions générales, Hydratation en milieu acide

- Bruckner

Hydroboration, énols

- Introduction à la chimie quantique – Nguyen Trong Anh

C et O Alkylation, addition conjuguées, Diels Alder, Huckel et OF

- Manuel pratique Nguyen Trong Anh

Même chose qu'au-dessus (utiliser plutôt celui là)

- Oxford chemistry primers : Le Bore et le Silicium

Pas utilisé mais important pour compléter la leçon : hydroboration et protection des énoles par le silicium.

- Volhardt

Pas utilisé (mauvaise définition de la régiosélectivité)

● Proposition de plan

Attention les livres se trompent parfois entre régiosélectivité et chimiosélectivité, il faut utiliser les définitions du Clayden, chapitre chimiosélectivité et groupes protecteurs. Au début de ce chapitre c'est bien expliqué que si une molécule peut réagir par sa fonction ester ou sa fonction cétone, c'est bien de la chimiosélectivité, et non de la régiosélectivité (le Volhardt se trompe)

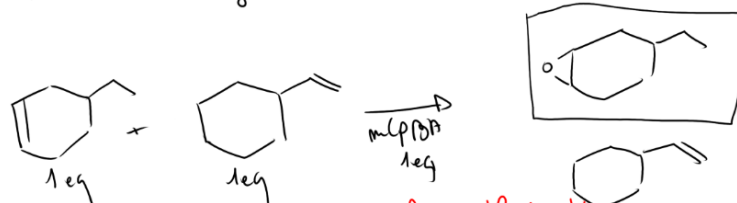
Sur le site Faidherbe de Monsieur Dupuis, la confusion s'y retrouve aussi ils réalisent l'époxydation d'une molécule possédant deux alcènes différents. Seul l'alcène le plus substitué est époxydé, c'est bien de la chimiosélectivité et non de la régiosélectivité.

Pour se défendre de la définition qu'on a choisi on peut utiliser l'argument suivant :

Époxydation de :



Si dans le mélange :



C'est donc de la chimiosélectivité

- Niveau L2
- Prérequis
 - Déshydratation des alcools
 - Substitution nucléophile et élimination
 - Loi d'Arrhénius
 - Modèle de Hückel, Orbitales frontières
- Introduction

Définitions :

Chimiosélectivité : Quelle fonction réagit ?

Stéréosélectivité : Comment elle réagit ?

Régiosélectivité : Où elle réagit ? → implique une seule fonction, même si il y a deux fonctions de même famille.

Exemple :

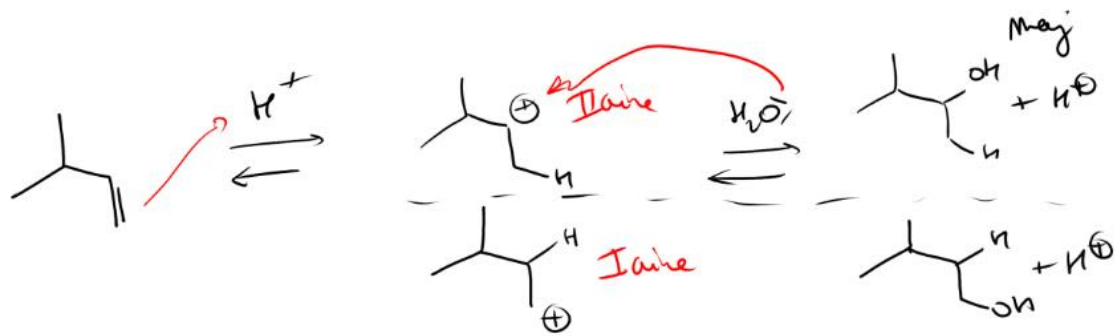


D) Approche cinétique et thermodynamique

1) Addition électrophile acide

Tout particulièrement : hydratation des alcènes en milieu acide.

Il a été vu l'hydratation des alcènes, le passage par le carbocation le plus stable



On obtient l'alcool markovnikov, c'est-à-dire le plus substitué.

La réaction est régiosélective.

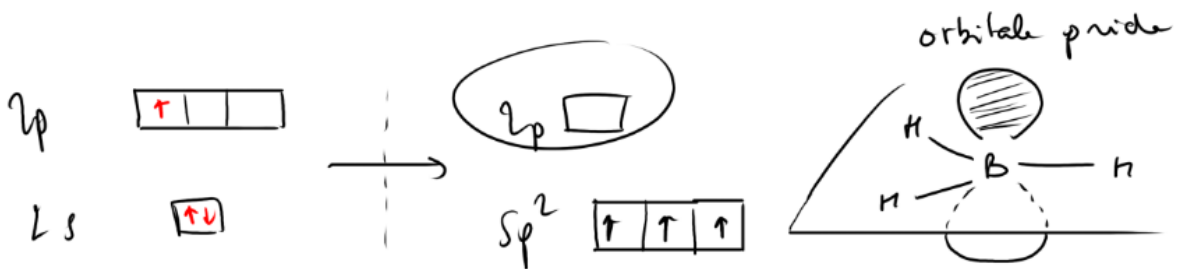
(Carbocation le plus stable = intermédiaire le plus stable = produit cinétique. Mais alcool le plus substitué également = produit thermodynamique, les deux contrôles vont dans le même sens ? vérifier)

Comment obtenir le composé anti-markovnikov ? On utilise l'hydroboration

2) Hydroboration

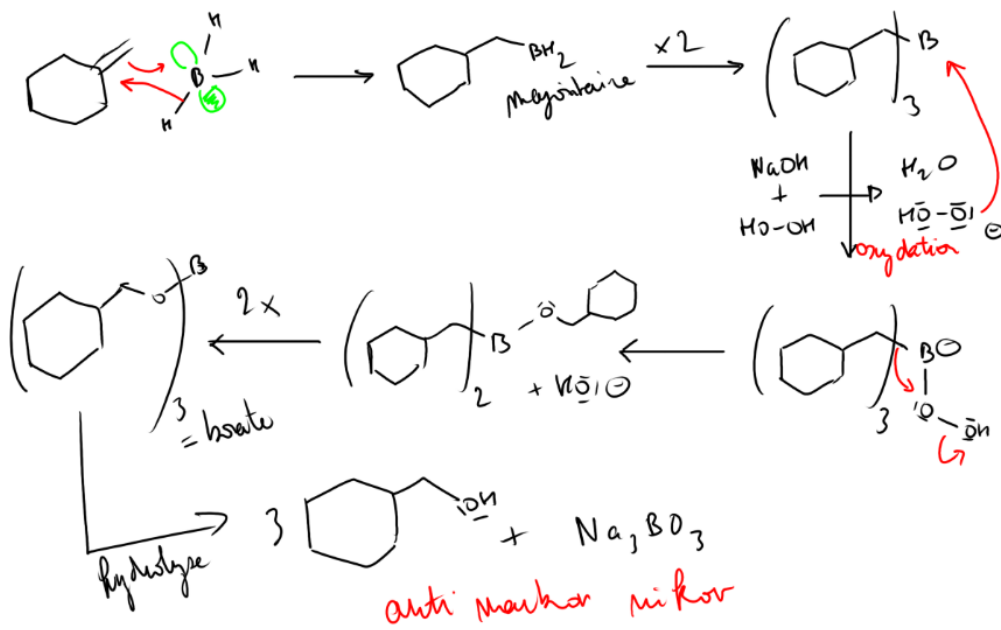
Nobel 1979, Herber Charles Brown (Britannique), pour ses travaux sur le bore

On utilise un borane, le bore est hybridé sp^2



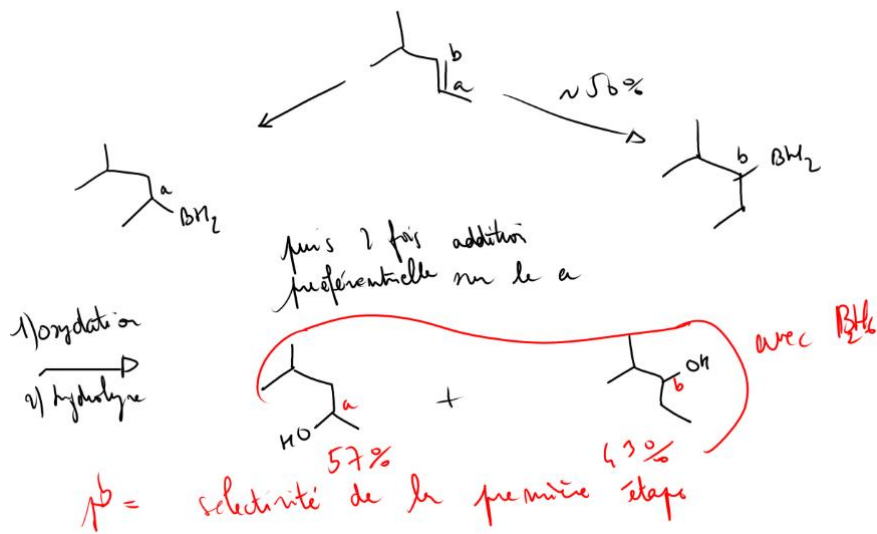
Le mécanisme implique une donation des électrons π de l'alcène vers la p vide du bore \rightarrow apparition d'une charge δ^+ suivant les mêmes règles de stabilisation que les carbocations : on raisonne ici sur la stabilité de l'état de transition

(Je n'ai plus la source de ce mécanisme, je pense que je l'avais inventé, le réactif de départ s'isomériserait probablement facilement en alcène le plus substitué \rightarrow prendre un mécanisme dans le Clayden ?)



En fait, il y a aussi une grande régiosélectivité due à la gêne stérique

Exemple du Bruckner : chapitre 3.3.3 , « electrophilic addition to the c=c double bond”, sous partie “Regioselective hydroboration of unsymmetrical alkenes” permet d’introduire les alkyles boranes



On utilise un alkyle borane à la place de B_2H_6 , le plus courant est le 9-BBN, on a au final 99,8% de rendement : il crée une gêne stérique très importante ce qui montre l’importance de la gêne stérique

Problème de cet alkyle borane : on utilise un équivalent, et le réactif est cher.

= contrôle cinétique

Question possible : Qu’est ce qu’on obtient comme produit du borane ? Comment on fabrique l’alkyle borane ?

3) Addition conjuguée, α -ènone

Exemple du clayden avec HCN et NaCN à différentes températures, chapitre 22 : addition conjuguée et substitution nucléophile aromatique. Bien développée

Ecrire les formes mésomères du réactif

Le produit 1-2 est celui formé le plus rapidement car le δ^+ sur le C en 2 reste le plus fort = produit cinétique

Le produit 1-4 est celui formé le plus stable car on garde la liaison π C=O qui est forte = produit thermodynamique.

De plus (important) la réaction cinétique est réversible : montrer l'élimination du CN. 1-2 est le premier formé, mais à terme, 1-4 est majoritaire.

En augmente T° , on augmente la vitesse de réaction

Il faut parfois chauffer fort si la cinétique est très défavorable

Exemple du clayden juste après l'exemple précédent, avec une cétone $\alpha - \beta$ - insaturée avec un cyclohexyle (chauffage 160°C).

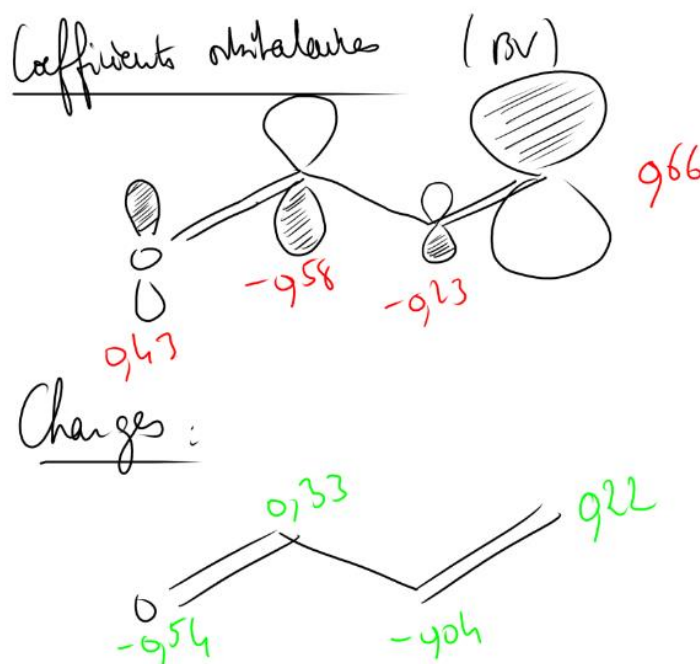
L'addition 1-4 est très bien décrite par la description orbitalaire

II) Approche orbitalaire

1) Réactivité de l'acroléine

OF : le carbonyle $\alpha - \beta$ joue le rôle d'électrophile, il réagit par sa BV, le nucléophile par sa HO.

Calcul des OM de l'acroléine avec un logiciel Huckel



Si addition 1-4 : contrôle orbitalaire

Si addition 1-2 contrôle de charge

Faire le calcul pour différents carbonyles : aldéhyde, cétone, ester (nguyen trong anh, manuel pratique, chapitre IV, « réactivité relatives », « ordre de réactivité des composés carbonylés vis-à-vis d'un même nucléophile » (attention à ne pas dévier sur la chimio)

Parler de l'assistance électrophile ? (manuel pratique, chapitre régiosélectivité, partie réactions nucléophiles)

2) Réactivité des énolates

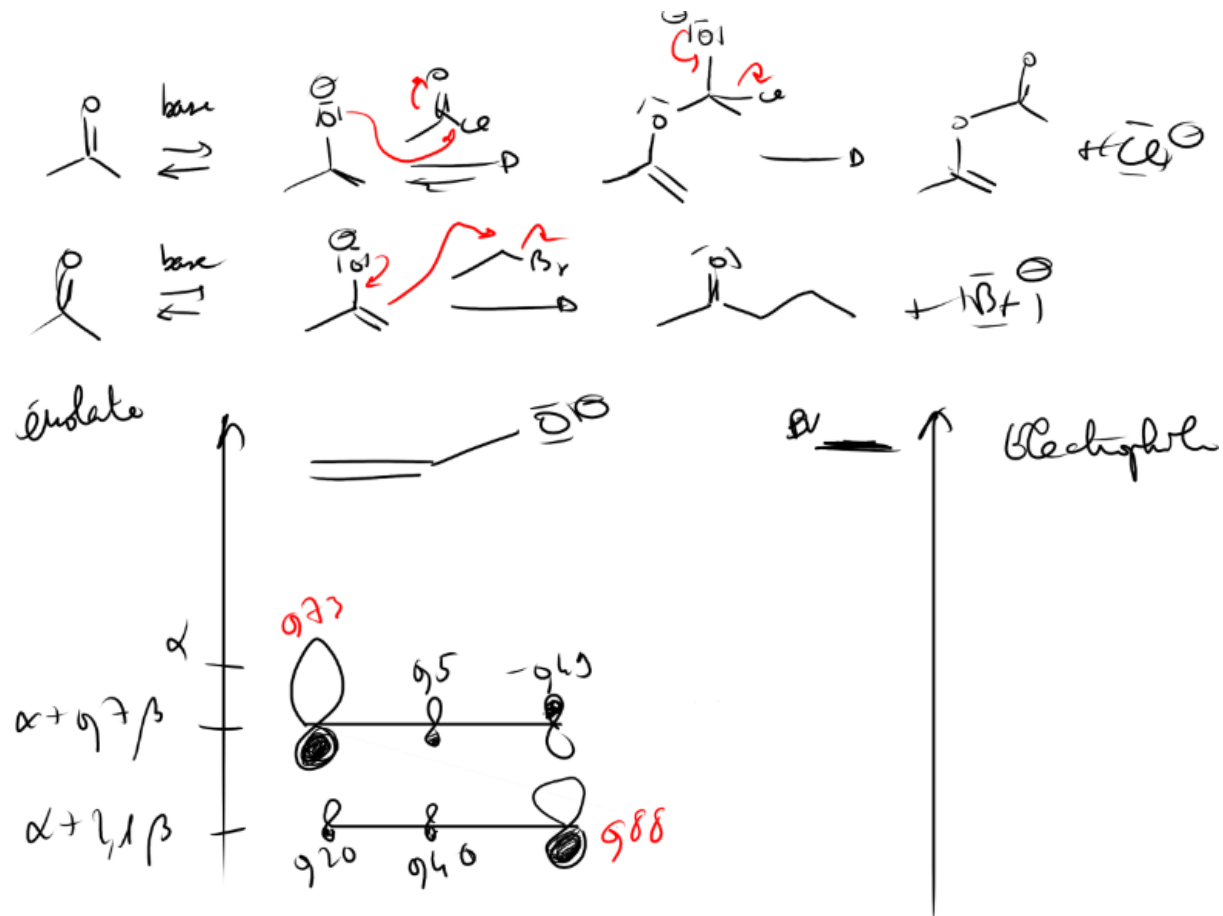
Dessiner équilibre tautomérique

Bien insister sur l'aspect cinétique et thermo

(Bruckner, chapitre 13, isomérisation Z-E, puis réactivité, énolate avec dissymétrie)

La forme cétone est majoritaire, pour faire apparaître la forme enol, il faut passer en milieu acide ou basique.

L'énolate réagit comme nucléophile, par sa HO



D'après la théorie des orbitales frontières, la HO du nucléophile réagit avec la BV de l'électrophile. On parle de contrôle frontalier

Dans ce cas c'est une C-alkylation

Si l'écart entre les deux grandeurs : $(E_{BV} - E_1)$ et $(E_{BV} - E_2) \cong 0$ alors l'approx des OF n'est plus valable, c'est le plus gros coef qui réagit → O-alkylation.

Montrer des exemples : oxford chemistry primers, role du B et du Si, exemple de **protection des énolates avec la silice**)

Plus la BV est haute, plus la O-alkylation a lieu

Exemple : si E⁺ est un carbonyle, plutôt une C-alkylation

Si le E⁺ est un RX, plutôt une O-alkylation

RI < RBr < RCl en % de O-alkylation (χ augmente, E_{BV} augmente)

Parler de l'**aldolisation** ?

3) Réaction de Diels-Alder

Parler de la régiosélectivité de la réaction pour des réactifs dissymétriques : Clayden cycloadditions

- Conclusion
 - L'opposition du contrôle thermodynamique au contrôle cinétique est importante pour prédire la régiosélectivité des réactions en chimie organique
 - Mais certaines réactions comme la réaction de Diels Alder ne peuvent s'expliquer sans faire intervenir la théorie orbitale.
 - De manière générale, une étude des orbitales frontières des réactifs permet toujours de compléter les modèles en thermo et cinétique
 - La régiosélectivité est importante, mais aujourd'hui on imagine plus une synthèse sans stéréocontrôle, ce qui sera traité dans une prochaine leçon.

LC41 : Stéréosélectivité

(Chimie moléculaire)

● Sources

- Chimie organique - Clayden
- Organic Mechanisms - Bruckner
- Advanced Organic Chemistry T1 - Carey Sundberg
- Orbitales frontières - Trong Anh
- Chimie organique T2 - Rabasso
- ICO -Drouin ??
- Chimie organique, une approche orbitale - Chaquin et Volatron

● Proposition de plan

- Niveau : L3
- Prérequis
 - Réactivité des carbonyles et des alcènes
 - Stéréochimie
 - Théorie des orbitales frontières
- Contexte et introduction

Le but principal du chimiste est d'obtenir le produit désiré avec les bonnes propriétés physico-chimiques et un bon rendement. Pour se faire il doit alors contrôler la stéréosélectivité de la réaction.

La réaction est dite diastéréosélective si un diastéréoisomère est obtenu majoritairement et énantiosélective si un énantiomère est obtenu majoritairement. On parle de stéréospécificité quand la stéréochimie du réactif détermine celle du produit obtenu. Un réactif peut avoir un centre prochiral c-à-d un centre qui tend à devenir chiral.

Toutes ces notions vont être abordées pour comprendre comment le chimiste a pu observer et déduire les facteurs qui influencent la stéréosélectivité et comment il a pu tirer avantage ces observations pour aller jusqu'à obtenir un seul énantiomère grâce à une stratégie de synthèse.

L'étudiant de L3 mettra à profit ces connaissances sur la stéréochimie, la réactivité des carbonyles et des alcènes ainsi que la théorie des orbitales frontières pour comprendre comment effectuer une stratégie de synthèse prenant en compte la sélectivité.

D) Observations des facteurs influençant la stéréosélectivité

Titre du grand I) : « facteurs influençant la stéréosélectivité » ?

1) Addition nucléophile sur un carbonyle

(Clayden p858)

T1 : addition nucléophile sur un carbonyle dont l'environnement est achiral avec un nucléophile non chiral, pas de stéréosélectivité (mélange racémique)

Carbonyle avec carbone adjacent chiral : 3 substituants G, M, P (insister sur carbone adjacent et expliquer pq : libre rotation des liaisons donne en moyenne la même réactivité des deux phases diastéréotopiques)

2 conformères stabilisés en minimisant gêne stérique (G perpendiculaire au carbonyle en représentation de Newman)

Modèle de Felkin Anh (1976) considérations stérique et électronique : attaque du nucléophile avec un angle de Bürgi-Dunitz (107°) donne un diastéréoisomère maj (exemple dans Carey-Sundberg T1 p681)
La diastéréosélectivité augmente quand R augmente avec P, M et G et Nu identiques (ex dans Chaquin p172)

définitions excès énantiomérique et excès diastéréoisomérique

Modèle de Cram chélate : inversion de stéréosélectivité (exemple dans Clayden p863)

2) Epoxydation stéréosélective

(Clayden p865)

Modèle de Hook : conformère le plus stable en Z (représentation de Newman)

Epoxydation (exemple Clayden p866)

Si alcène trans (exemple Clayden p866)

Epoxydation dirigée avec liaisons H (exemple Clayden p867)

3) Cycloaddition de Diels Alder

T2 : règle de l'endo (changer l'exemple, plus simple dans H Prépa chimie organique PC)

Explication par les OF : interactions primaires identiques mais interactions secondaires favorisent le composé endo (Trong Anh p116 et Clayden p884)

La stéréosélectivité peut s'expliquer par des considérations stériques et/ou électroniques, par la stabilité des conformères ou des états de transition ou par le recouvrement des OF (Chaquin p136)

II) Contrôle de la stéréosélectivité par le chimiste

Titre du II) : « Contrôle par le chimiste » ?

1) Utilisation d'un auxiliaire chiral

Rien de chiral ; pas de stéréosélectivité

Réactif chiral : il faut une source de réactif énantiomériquement pur, pb de coût

Auxiliaire chiral : ajout d'une copule chirale sur le réactif de départ

Exemple (Rabasso p305) : copules d'Evans puis exemple avec Diels Alder (Clayden p1108)

Attention diastéréosélection qui permet d'obtenir un énantiomère majoritaire quand on enlève la copule

2) Catalyse asymétrique

Réactifs présentant une prochiralité influencés par un environnement chiral

- Oxazaborolidine de Corey

T3 : Première réduction stéréosélective hydrures chiraux de Noyori mais problème de coût : 1eq pour une cétone (Bruckner p422)

On peut évoquer l'hydrogénation catalytique par rapport au ligand chiral ajouté (Binap)

T4 oxazaborolidine de Corey (Clayden p1114 et Bruckner p425) réduction d'une cétone prochirale

- Boranes chiraux

T5 (ICO p218-219)

- Epoxydation de Sharpless

T6 : alcène non chiral et réactif non chiral, il faut un environnement chiral : ajout d'un ligand chiral le tartrate de diéthyle à un complexe de Ti

Epoxydation d'un alcool allylique énantiosélective (exemple avec L(-)DET Clayden p1120)

Utilisation du D(+)DET pour obtenir l'énantiomère correspondant

Le mécanisme connu permet de prévoir le résultat

- Conclusion

Plus aucune réaction n'est envisagée sans stéréocontrôle. Je vous ai présenté quelques réactions permettant d'obtenir un stéréosiomère majoritaire mais les recherches autour des réactifs chiraux explosent. La séparation des énantiomères étant difficile, il est donc plus simple de penser à contrôler la stéréosélectivité avant d'effectuer la réaction.

LC42 : Propriétés des complexes de métaux de transition

(Chimie moléculaire)

● Sources

- Chimie inorganique - Shriver, Atkins
- Physico chimie inorganique - Kettle
- Chimie inorganique - Housecroft

Chap 21 : Spectro, magnétisme et aspects thermo traités

- Chimie générale - McQuarrie

Jolies photos

- Chimie inorganique - Casalot, Durupthy

Stabilité, oxydo-réduction, hydrolyse

- CAPES de sciences physique T2 Chimie

● Proposition de plan

- Niveau : L3
- Prérequis
 - Théorie du champ cristallin
 - Théorie des groupes
 - Spectroscopie atomique
- Contexte et introduction

Leçon fin L3 (++)

Champ cristallin, ESCC et série spectrochimique en L2

Au cours de la L3, théorie des groupes et champ de ligands, spectroscopie atomique

Utilisation des groupes de symétrie acquise, pas de détails sur les calculs de caractères

Intérêt que pour la première ligne des métaux de transition : du Sc au Cu

Définitions des métaux de transition du bloc d et complexe

Propriétés chimiques (échanges de ligand, A/B, ox/red) et physiques (spectro, magnétisme)

I) Propriétés chimiques

1) Stabilité d'un complexe

Casalot p288

CAPES p389

Constante de formation d'un complexe

Stabilité : thermodynamique

Inerte, labile : cinétique

ex : complexe hexaammine cobalt (III) instable en solution aqueuse ($K=10^{25}$ pour échange avec H_2O) mais cpx inerte donc présent des jours après dans de l'eau pure

2) Energie d'hydratation

T1 : Enthalpies d'hydratation des des M^{2+}

Forme avec deux bosses ?

L'énergie de stabilisation du champ de ligands ESCL est obtenue à partir de l'énergie de stabilisation du champ cristallin ESCC déterminée par le remplissage des électrons dans les orbitales eg et t2g et l'énergie d'appariement

T1 : énergie de stabilisation du champ de ligands pour les différentes configurations

On retrouve la forme "deux bosses"

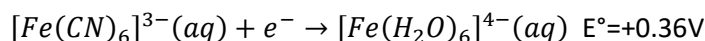
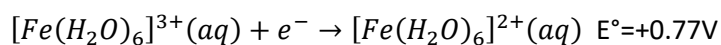
Enthalpie d'hydratation (attention connaître couleurs des cations métalliques en solution) liée à l'ESCL

Housecroft 21.10 p 678

Shriver p 233

3) Propriétés d'oxydoréduction

La formation de complexes métalliques affecte les potentiels standard parce que l'aptitude du complexe à accepter ou libérer des électrons est différente de celle de l'ion correspondant



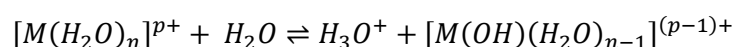
Shriver p207

Casalot p292

4) Propriétés acido basiques

Casalot p294

Un complexe hexaaqua est acide, dans l'eau on retrouve une réaction acido-basique :



On peut écrire la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][[M(OH)(H_2O)_{n-1}]^{(p-1)+}]}{[[M(H_2O)_n]^{p+}]}$$

T2 : Quelques valeurs de pKa

On constate que le complexe est d'autant plus acide que la charge du cation est élevée

Les ions $[M(H_2O)_6]^{3+}$ n'existent en tant que tels que dans des solutions très acides

Par ex $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ n'est stable qu'à pH = 0

II) Propriétés optiques

1) Termes spectroscopiques

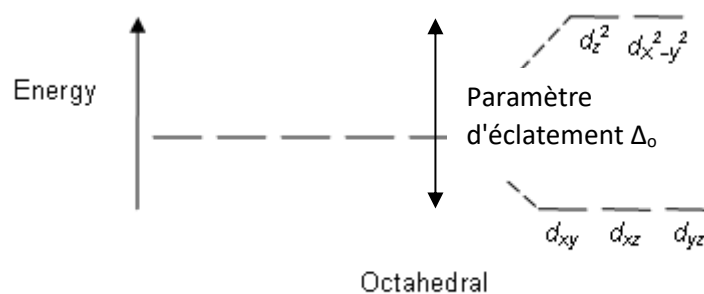
Ion libre déjà traité en L3

pour un ion d^2 (ex V^{3+}), 45 micro états en 5 termes :

$${}^1G(9 \text{ micro états}), {}^3F(21 \text{ micro états}), {}^1D(5 \text{ micro états}), {}^3P(9 \text{ micro états}), {}^1S(1 \text{ micro état})$$

De la même manière, on peut ranger les micro états par terme pour l'ion complexé

D'après théorie du champ cristallin, levée de dégénérescence des orbitales d du métal à l'approche des ligands dans un complexe octaédrique :



Source : Wikipédia Théorie du champ cristallin

Selon le remplissage plusieurs micro états possibles :

2 e⁻ dans t_g^2 : 15 micro états

1e⁻ dans t_g^2 et 1 e⁻ dans e_g : 24 micro états

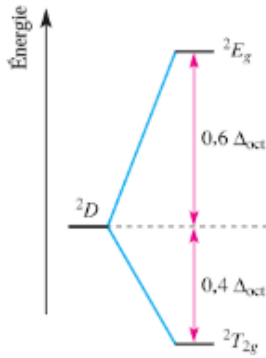
2 e⁻ dans e_g : 6 micro états

Termes spectro obtenus par la théorie des groupes en multipliant les symétries des orbitales contenant un e⁻, on retrouve les représentations irréductibles correspondantes

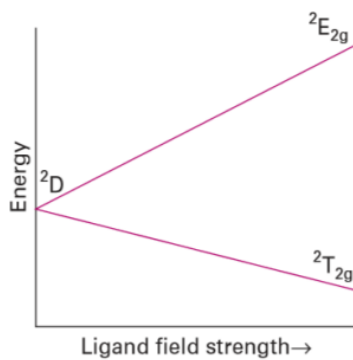
T3 : Tableau résumé des différents termes pour 2 électrons et détermination des termes de l'ion complexé

T4 : pour symétrie octa, corrélation entre ion libre et ion complexé peu importe le nombre d'e⁻

ex : diagramme d'énergie de d^1 : terme 2D devient 2E_g et ${}^2T_{2g}$



Source : Housecroft - Chimie inorganique p666



Source : Shriver, Atkins - Chimie inorganique p495

Ces corrélations sont représentées pour toutes les configurations dans les diagrammes d'Orgel

2) Energie

Comment classer les termes d'un point de vue énergétique ?

Qualitativement : règles de Hund pour termes spectro de l'ion libre

- Terme de plus basse énergie avec multiplicité de spin la plus élevée

- Pour une même multiplicité, terme de plus basse énergie avec la valeur de L la plus élevée

Par ex, pour d^2 : terme de plus basse énergie 3F

Quantitativement : énergie exprimée en fonction de 3 paramètres A B et C paramètres de Racah (valeurs positives)

T5 : ex pour d^2 des énergies des termes de l'ion libre exprimé en fonction des paramètres de Racah

Les paramètres de Racah résument les influences de répulsions interélectroniques sur les énergies des termes

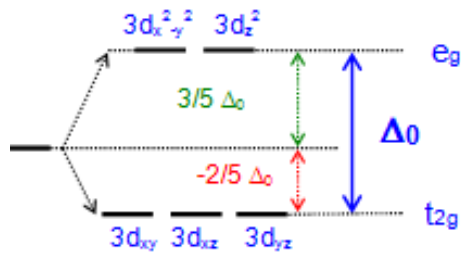
Si on s'intéresse aux énergies relatives, pas besoin de connaître A

$C \sim 4B$ donc important de connaître le paramètre B

Les paramètres A B et C sont des valeurs empiriques déterminées par spectroscopie en phase gazeuse

Les paramètres de Racah évoluent avec la taille de l'ion : B et C augmentent à mesure que le rayon ionique diminue

Pour l'ion complexé :



Source : <http://ressources.univ-lemans.fr>

$$E(t_{2g}^2) = 2(-\frac{2}{5}\Delta_0) = -0.8\Delta_0$$

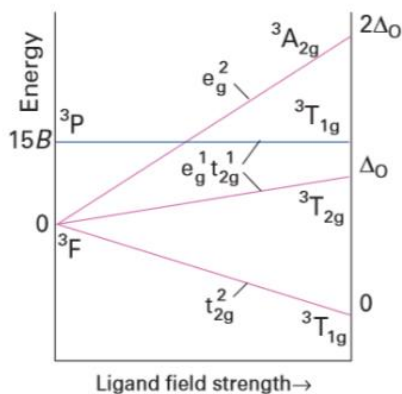
$$E(t_{2g}^1 e_g^1) = (-\frac{2}{5} + \frac{3}{5})\Delta_0 = +0.2\Delta_0$$

$$E(e_g^2) = 2(\frac{3}{5})\Delta_0 = +1.2\Delta_0$$

Source : Shriver, Atkins - Chimie inorganique p495

En imposant que $E(t_g^2) = 0$

$$E(t_{2g}^2, T_{1g}) = 0 \quad E(t_{2g}^1 e_g^1, T_{2g}) = \Delta_0 \quad E(e_g^2, A_{2g}) = 2\Delta_0$$



Source : Shriver, Atkins - Chimie inorganique p 495

Diagramme d'Orgel pour d^2 prenant en compte les termes triplet : 3F et 3P

On retrouve les termes correspondant aux différentes configurations de l'ion complexé

A noter que le terme $^3T_{1g}$ corrélé avec le terme 3P est indépendant de la force du champ.

Un autre diagramme, appelé diagramme de Tanabe et Sugano permet de décrire l'évolution énergétique des termes pour toute symétrie et toute force du champ quelque soit la configuration

Ce diagramme représente l'évolution des énergies des termes E/B en fonction de la force du champs Δ_0/B

T6 : exemple de diagramme pour conf d^2 pour un complexe octaédrique

3) Spectre électronique et couleurs

L'application directe du diagramme est de comprendre les transitions électroniques possibles dans un complexe pour en expliquer sa couleur.

Transition électronique guidée par des règles de sélection : transition permise si $\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \mu \Psi_i d\tau \neq 0$

- règle de spin : permise si $\Delta S = 0$ pas de changement de spin
- règle de Laporte : permise si elle s'accompagne d'un changement de parité $g \rightarrow u$ ou $u \rightarrow g$

Il est possible de passer à travers ces règles mais l'intensité des bandes devient plus faible :

- Si transition autorisée, $\epsilon_{max} = 1000 - 50000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
- Si transition interdite de spin, $\epsilon_{max} < 1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (bandes totalement invisibles)
- Si transition interdite de Laporte (transitions d-d très répandues dans les complexes) : $\epsilon_{max} = 20 - 100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Les transitions d-d sont tout de même observées car un complexe n'a jamais une symétrie parfaite ou la vibration des molécules va détruire la symétrie du complexe.

Si on s'intéresse à un complexe d^2 : le hexaaquanadium (III)

(Housecroft p668-669 Kettle p157-160)

T7 : Ce complexe présente une couleur verte qui peut être expliqué par ces bandes d'absorptions : une dans le violet (25600 cm^{-1} correspond à 390nm), l'autre dans le jaune (17200 cm^{-1} correspond à 580nm)

Connaissant le spectre électronique, on peut grâce au diagramme de Tanabe Sugano de configuration d^2 retrouver les transitions correspondantes et déterminer la force du champ des ligands H_2O en recherchant le paramètre d'éclatement Δ_o

$$E_1 = 25600 \text{ cm}^{-1} \quad {}^3T_{1g}(P) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$$

$$E_2 = 17200 \text{ cm}^{-1} \quad {}^3T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$$

$$\frac{E_1}{E_2} = 1.49$$

On retrouve graphiquement ce rapport pour $\frac{\Delta_o}{B} = 29$ (T8)

$$E_2 = 26.9B \quad \text{soit } B = 640 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_1 = 40B \quad \text{soit } B = 640 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{moy} = 640 \text{ cm}^{-1} \quad \text{donc } \Delta_o = 29 * B = 18600 \text{ cm}^{-1}$$

Ces bandes correspondent à des transitions dd et cela explique la couleur très pâle du complexe

Certains complexes ont des couleurs beaucoup plus intenses comme le permanganate MnO_4^- , elle sont dues à des transferts de charges entre ligand et métal, ces transitions étant autorisées elles sont plus intenses.

Une bande TC est facilement identifiable dans un spectre, premièrement elle est très intense et deuxièmement elle présente une solvatochromie, la fréquence de transition va varier avec la permittivité du solvant

III) Propriétés magnétiques

1) Magnétisme classique

Kettle p187

Tout comme les molécules, les complexes vont présenter des propriétés magnétiques différentes selon leur nombre d'électrons célibataire

Quand une substance est placée dans un champ magnétique H, l'induction magnétique totale dans la substance est : $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$

μ_0 perméabilité du vide ($4\pi * 10^{-7}$ H.m⁻¹) et M aimantation de la substance

On définit la susceptibilité magnétique $\chi = \frac{\|\vec{M}\|}{\|\vec{H}\|} = \frac{M}{H}$

Utilisation des normes de vecteurs : $\frac{B}{H} = \mu_0(1 + \chi)$

Susceptibilité magnétique mesuré à l'aide d'une balance de Gouy

T9 : Attraction de l'échantillon dans le champ magnétique va être mesuré par la variation du poids provoqué par le mouvement de l'échantillon qui est relié à la susceptibilité magnétique

Balance de Gouy Housecroft p670

On distingue deux magnétismes :

- Paramagnétisme, l'échantillon est attiré par le champ magnétique, le χ est positif et modéré (10^{-3} cm³.mol⁻¹)
Le complexe possède des électrons célibataires
- Diamagnétisme, l'échantillon n'est pas attiré par le champ magnétique, le χ est négatif et faible (-10^{-6} cm³.mol⁻¹)
Tous les électrons sont appariés

La susceptibilité étant relié au moment magnétique, on peut comparer les valeurs expérimentales aux valeurs théoriques

Plus le moment magnétique est grand et plus le paramagnétisme est important

Théoriquement, on considère la contribution du spin seul au moment magnétique :

$$\mu = 2\sqrt{S(S + 1)} * \mu_B$$

avec μ_B magnéton de Bohr

Comme $S=N/2$

$$\mu = \sqrt{N(N + 2)} * \mu_B$$

N = nb d'électrons célibataires

Le complexe octaédrique $[Cr(en)_3]^{2+}$ présente expérimentalement un moment dipolaire $\mu_{exp} = 4.75 \mu_B$

Ce complexe est un complexe d^4 HS, il possède donc 4 électrons célibataires : $\mu_{th} = \sqrt{4(4+2)} * \mu_B = 4.90 \mu_B$

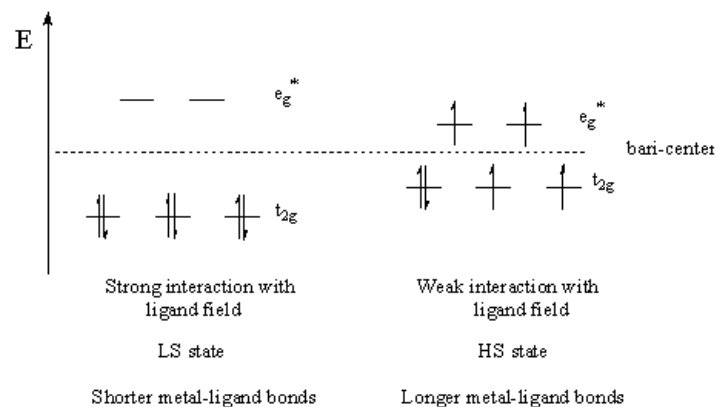
La valeur théorique trouvée est une bonne approximation de la valeur expérimentale.

La distinction expérimentale entre complexe à champ fort et complexe à champ faible est fondée sur la détermination des propriétés magnétiques. Si on ne connaissait pas la force du champ de ligand du complexe proposé précédemment, on peut se poser la question et le vérifier par mesure expérimentale du moment magnétique.

2) Champ fort/champ faible

On s'intéresse à deux complexes, l'un est diamagnétique $[Fe(CN)_6]^{4-}$ et l'autre est paramagnétique $[Fe(F)_6]^{4-}$

Explication par les diagrammes énergétiques en symétrie octaédrique :

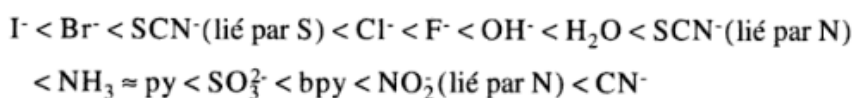


$(t_{2g})^6(e_g)^0$: $\mu = 0$ complexe dia : $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $\Delta_o(CN^-) > P$

$(t_{2g})^4(e_g)^2$: $\mu = 5.66 \mu_B$ complexe para : $[Fe(F)_6]^{4-}$ $\Delta_o(F^-) < P$

Mc Quarrie p 1013

On retrouve bien la force de champ par rapport au ligand attendue d'après la série spectrochimique :



La connaissance de la force de champ des ligands va également nous permettre de moduler les propriétés d'un complexe :

Si on souhaite rendre le fer paramagnétique : ajout d'halogénures

Si on souhaite rendre le fer diamagnétique : ajout d'ions cyanures

- Conclusion

Ouverture sur la théorie du champ des ligands ?

- Documents

« LC42_documents.pptx »

« LC_42_documents.pdf »

LC43 : L'élément fer dans la matière vivante

(Chimie moléculaire)

LC44 : Activation moléculaire par absorption de photons ; exemples et applications

(Chimie moléculaire)

● Sources

- Photophysique et Photochimie, des fondements aux applications – Delaire

La base pour la leçon

- Structure électronique des molécules tome 2 – Yves Jean et François Volatron

Pour les réactions péricycliques, complément important au Delaire

- Introduction à la chimie quantique – Nguyen Trong Anh
- Orbitales frontières, manuel pratique – Nguyen Trong Anh

● Proposition de plan

- Niveau L3
- Prérequis
- Contexte
- Introduction

Intro sur l'addition radicalaire, photoexcitation génère des radicaux (hors sujet cependant)

Principe, absorption d'un photon, passage à l'état excité, quelles sont les propriétés de cet état ?

I) Propriétés physico-chimiques des états excités

Delaire, page 278...

1) Géométrie

Franck Condon → L'état excité formé initialement a la même géométrie que l'état initial.

Puis relaxation vibrationnelle très rapide, l'état excité peut avoir une géométrie différente de celle de l'état fondamental.

Géométries difficiles à déterminer, car états très instables et ne se prêtent pas aux méthodes de mesures. L'analyse des structures fine des spectres d'abs donne des informations sur la géométrie (transitions vibronique ?).

Acétylène

Ethylene

Formaldéhyde

2) Moments dipolaires

Transition électronique = redistribution des électrons, les moments dipolaires sont donc différents. C'est surtout vrai pour les molécules qui possèdent un caractère de transfert de charge à l'état fondamental entre un groupement donneur et un groupement attracteur situés de part et d'autre d'un système π

Exemple de la para-nitroaniline

Dans le livre il y a tout une explication de comment mesurer la différence de moment dipolaire entre l'état excité et l'état fondamental. En résumé : la molécule est placée en solution dans un champ électrique. Ses niveaux d'énergie sont stabilisés d'une énergie $-\overrightarrow{\mu}_{fond} \cdot \vec{E}$ et $-\overrightarrow{\mu}_{excité} \cdot \vec{E}$. En mesurant le spectre d'absorption, la bande se déplace en fonction de \vec{E} (bathochrome vers le rouge, hypsochrome vers le bleu). Le déplacement est relié au $\Delta\vec{\mu}$ entre les deux états.

Cette démonstration est hors sujet à mon avis

Il y a également le même genre de technique en faisant tout simplement varier le moment dipolaire du solvant : c'est le **solvatochromisme (important pour les questions je pense)**

3) Propriétés acido-basiques

Les états excités de certains acides et bases aromatiques ont des pKa différents à excité et à fondamental.

Exemple du naphthol dans le livre, montrer que sur les spectres de fluorescence, on observe la forme basique à pH 2,8 alors que le pKa est à 9,6, ce qui indique que le pKa à l'état excité est beaucoup plus faible

Tableau exemples de pKa à l'état excité

4) Propriétés rédox

En général, excité = plus oxydant et plus réducteur que l'état fondamental.

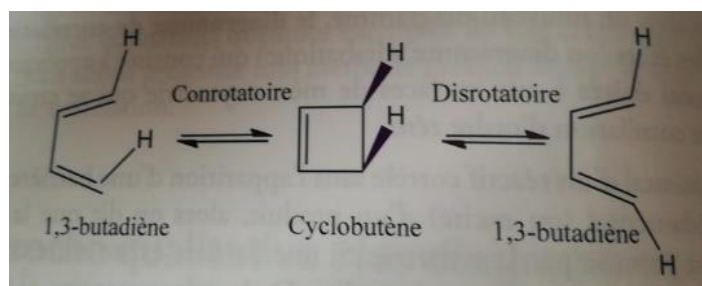
II) Réactions péricycliques

1) Réactions électrocycliques concertées

Règles de Woodward-Hoffmann

Montrer avec le peuplement de la BV qui devient alors la HO par photochimie

Prédit la stéréochimie



Exemple du Delaire p376

https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A8gles_de_Woodward%E2%80%93Hoffmann

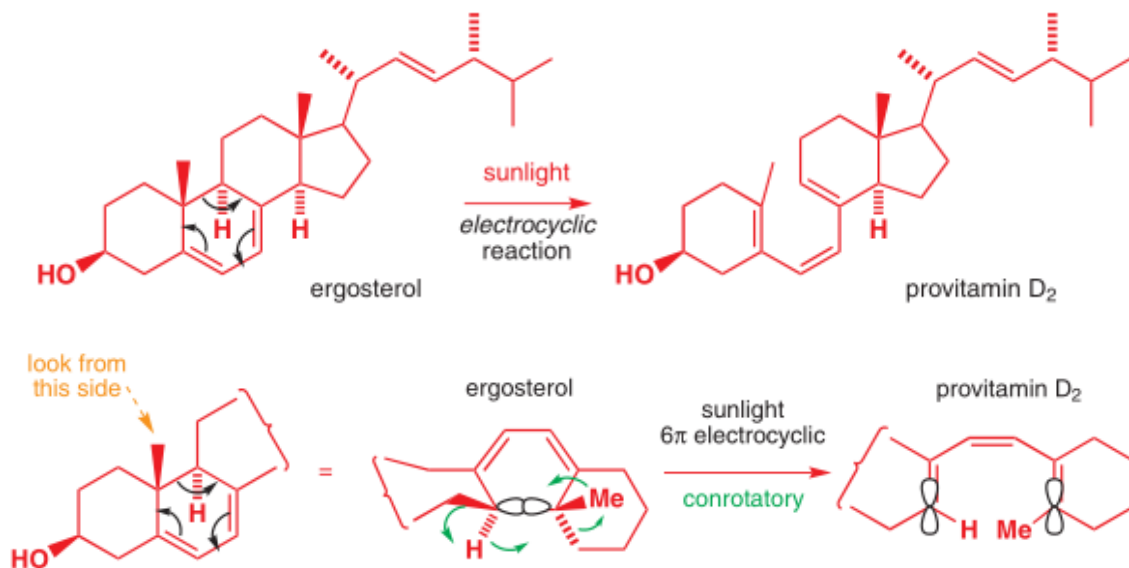
Utiliser les dessins de wikipédia qui sont bien faits en les redessinant ? sinon utiliser le dessin du Delaire page 380 pour passer rapidement

Puis énoncer les règles de Woodward-Hoffmann

Dire que ça permet d'orienter la stéréosélectivité si on trouve un exemple pour illustrer

Nombre d' $e^- \pi$	Conrotatoire	Disrotatoire
	$4n+2$	Photochimique
$4n$	Thermique	Photochimique

Exemple du Clayden, synthèse de la vitamine D, dans le Clayden chapitre 35 (Pericyclic reactions 2 : sigmatropic and electrocyclic reactions)



Il y a d'autres exemples également dans le Clayden

2) Cycloaddition

Dans le Delaire aussi mais peut-être un peu compliqué

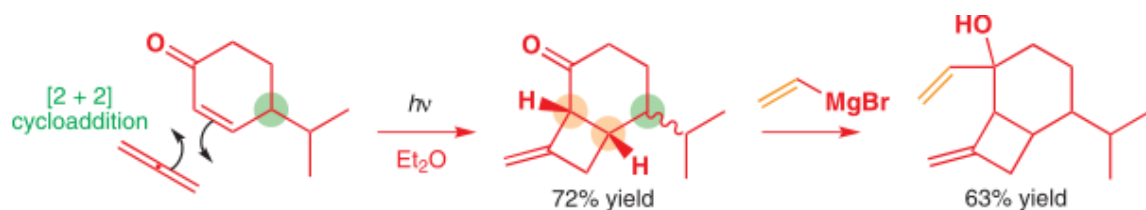
Dans le Yves Jean, tome 2 mieux expliqué

Règles de Woodward-Hoffmann pour la cycloaddition (c'est la même origine)

Nombre d' $e^- \pi$	supra-supra antara-antara	supra-antara
	$4n+2$	Thermique
$4n$	Photochimique	Thermique

Donner un exemple

Synthèse d'une phéromone de cafard (cockroach), Clayden chapitre 35, pericyclic 2 aussi



3) Réarrangements sigmatropiques

Bon récap de plusieurs réarrangements dans le Delaire, page 384 (Cope, Claisen, etc)

Il y a également les règles de Woodward Hoffmann pour transpositions [1, j] d'un H, et transpositions d'un alkyle

Exemple dans le Delaire avec la longueur d'onde d'excitation page 386

III) Autres réactions photochimiques

1) Photoisomérisation des alcènes

Diagramme d'énergie page 393 du Delaire.

L'excitation du E l'amène à l'état excité S_1 , à cet état excité, après désexcitation vibrationnelle, il peut se désexciter directement en fluoresçant, ou alors il peut franchir une E_a faible de 144,2 kJ/mol pour atteindre l'intermédiaire avec les deux groupements à 90° (plus de Z ou E à cet état donc). Ensuite, par désexcitation non radiative, il peut redevenir E ou devenir Z à l'état fondamental. La même chose peut se produire pour le Z, lui n'ayant pas de E_a à fournir pour passer à 90° , il se désexcite directement par un processus non radiatif (pas actif en fluorescence).

Il est possible d'exciter sélectivement le Z ou le E en tapant dans la bande d'absorption de l'isomère qu'on veut faire disparaître, on enrichit alors le milieu en l'autre isomère.

En fait ce mécanisme a été invalidé pour cette molécule.

Application : préparation de la forme tout-trans de la vitamine A page 398

Application : mécanisme de la vision, page 399

Application : traitement photochimique de la jaunisse du nouveau-né

(Pour les applications, scanner les réactions depuis le Delaire)

2) Photoréduction des cétones

Delaire page 421

Récap de plusieurs réactions possibles par photochimie avec les carbonyles page 412

Il y a des exemples, comme la réaction de Norrish type II page 427

Si on ne veut pas traiter cette partie : changer le II) en « Photochimie des alcènes » et y inclure la photoisomérisation

IV) Phototransfert d'électrons (?)

Dans le Delaire, page 340

Synthèse organique :

Phototransfert d'électrons grâce à un sensibilisateur S accepteur d'électrons

= principe de la photosynthèse (vérifier)

Pas obligatoire ?

- Conclusion et ouverture

= Chimie moderne : offre un fort contrôle stéréochimique

LC45 : Synthèses de macromolécules

(Chimie macromoléculaire)

● Sources

- De la macromolécule au matériau polymère - Halary, Lauprêtre

Concis mais bien pour les schémas et graphiques

- Chimie organique et polymères - Pascal Frajman

Bien pour toute la leçon (ex 1 et ex 3 pour les cinétiques)

- L'indispensable en polymères - Christophe Chassanieux

Cinétique de polymérisation radicalaire

- Chimie Physique - Atkins

Cinétique p 285

- Polymer Chemistry An introduction - Stevens

Très bien pour les exemples de réactions

- Chimie et physico chimie des polymères - Fontanille, Gnanou

● Proposition de plan

- Niveau L2
- Prérequis
 - Mécanisme d'addition-élimination
 - Introduction à la chimie des polymères
 - Cinétique formelle
- Contexte

Les étudiants de 2ème année ont déjà vu l'estérification, familiarisés avec le mécanisme d'addition-e=élimination sur un carbonyle

Les notions de polymères et monomère sont connus, leur nomenclature, le calcul de la masse molaire moyenne en nombre ou en masse ce qui donne accès à l'indice de polymolécularité. Ils connaissent la cinétique formelle : savoir établir une loi de vitesse à partir d'un mécanisme d'étapes élémentaires.

Cette leçon concerne les macromolécules, j'ai choisi de traiter les polymères uniquement qui font partie des macromolécules synthétiques très utilisés au quotidien

Intérêt pour deux voies de synthèse qui vont se différencier par leur mécanisme et donc leur cinétique

I) Polycondensation

1) Polymères linéaires

Polycondensation = Polymérisation par étapes découlant de la réaction entre 2 fonctions A et B

Deux types de polycondensation

- AA + BB
- 2 AB

Synthèse de polyesters :

AA + BB : formation du PET avec diméthyltéréphtalate et éthylène glycol (Stevens p 341) => utilisation : bouteilles d'eau

2 AB : poly(4-hydroxybenzoate) (Stevens p 342)

"Isomères" mais propriétés totalement différentes (T°fus, élongation, résistance aux chocs)

T°fus : 610°C pour AB et 600°C pour AA+BB (Stevens p345)

Autres polymères issus de la polycondensation : nylons (textiles), polycarbonates (lunettes), polyuréthanes (colles)

$$f_A = f_B$$

f_A, f_B = nombre de fonctions de A et de B

n_A°, n_B° = nombre de monomères de A et de B

$$\langle f \rangle = \frac{n_A^\circ f_A + n_B^\circ f_B}{n_A^\circ + n_B^\circ} = \frac{1 * 2 + 1 * 2}{1 + 1}$$

fonctionnalité $\langle f \rangle = 2$

On définit le degré d'avance dans ce cas :

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

Formule de Carothers

N_0 nombre de molécules à $t = 0$ (que monomères)

N_t nombre de molécules à t (monomères + polymères)

$$N_t = N_0(1 - p)$$

Degré de polymérisation :

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1}{1 - p}$$

T1 : Pour polymères, \overline{DP}_n élevé, c'est le cas pour un $p > 0.99$

Donc déplacement des équilibres pour avoir une polymérisation

Pour polyester : H₂O donc chauffer fort pour éliminer eau

Idem pour le nylon : polyamide (cf usine de nylon, vapeur d'eau s'y échappe)

On définit également l'indice de polymolécularité (ou polydispersité) est :

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + p$$

Il permet de connaître la dispersion en masse molaire du polymère formé

Plus l'avancement est grand et plus l'échantillon est constitué de polymères de masses molaires différentes, I_p proche de 2

2) Polymères tridimensionnels

Ces polymères sont obtenus à partir de monomères avec plus de 2 fonctions :

ex : même exemple que précédemment mais avec un triol, diméthyltéréphtalate avec glycérol

$$\langle f \rangle = \frac{n_A^\circ f_A + n_B^\circ f_B}{n_A^\circ + n_B^\circ} = \frac{1 * 2 + 1 * 3}{1 + 1} = 2.5 > 2$$

Si la fonctionnalité est supérieure à 2, on peut obtenir une ramification en 3D

Le degré d'avancement est défini :

$$p = \frac{2(N_0 - N_t)}{\langle f \rangle N_0}$$

Si $\langle f \rangle = 2$ on retrouve le cas stoechiométrique (Carothers)

$$N_t = N_0 \left(1 - \frac{p * \langle f \rangle}{2} \right)$$
$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{2}{2 - p \langle f \rangle}$$

Il existe un avancement pour lequel le degré de polymolécularité tend vers l'infini appelé point de gel :

$$P_g = \frac{2}{\langle f \rangle}$$

T2 : viscosité en fonction de p

A un certain p, la viscosité du milieu augmente de façon hyperbolique, il n'y a plus qu'une seule molécule 3D géante

Le p_g est d'autant plus faible que $\langle f \rangle$ est élevé

Gros désavantage de la polycondensation est besoin d'avoir un avancement élevé.

Autre synthèse utilisant des centres actifs permet d'obtenir des polymères à avancement faible : obtention de polymères vinyliques très commercialisés

II) Polymérisation radicalaire

Intérêt : faibles avancements possible (exemple PVC)

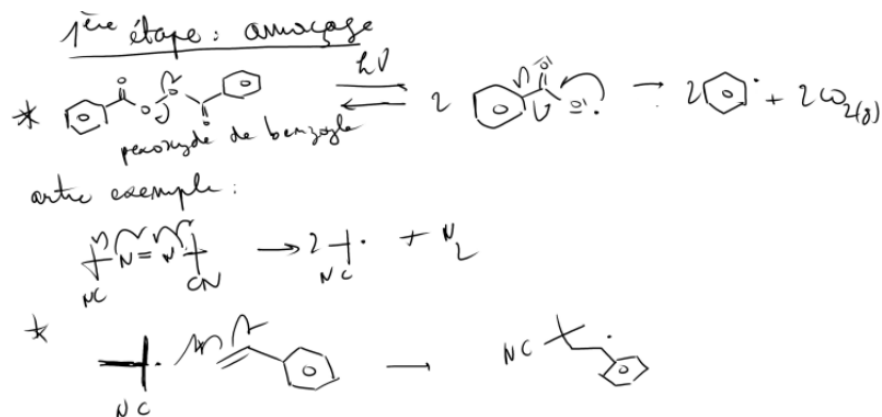
1) Mécanisme

Le monomère doit être activé pour réagir, les monomères vont donc disparaître du milieu réactionnel progressivement

1ère étape : amorçage pour générer des radicaux capables de réagir avec les monomères

Plusieurs types d'amorçage, ici amorçage chimique avec peroxydes et dérivés azotés très souvent utilisés

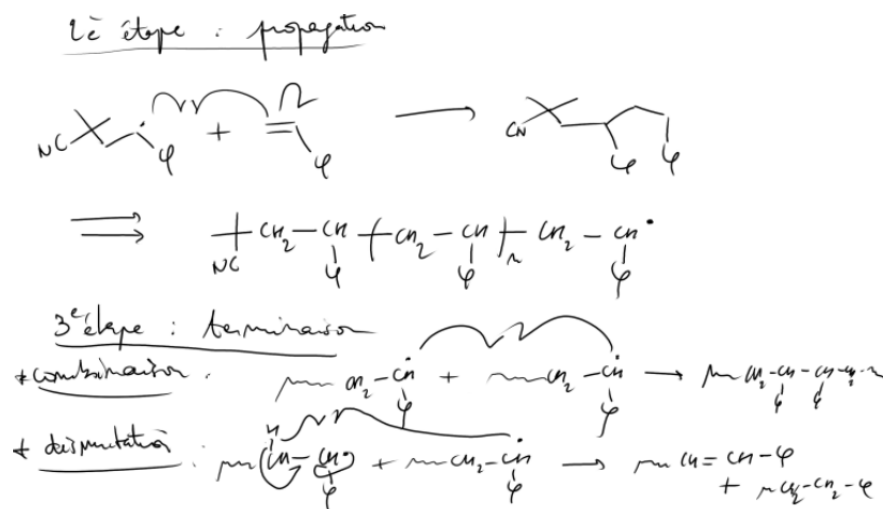
Exemple avec le PS



Tous les radicaux ne vont pas réagir sur les monomères mais un certain pourcentage qu'on appelle facteur d'efficacité noté f_a

2ème étape : propagation

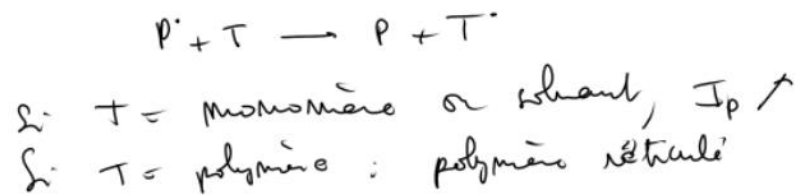
3ème étape : terminaison avec 2 possibilités



2) Transfert

Mais problème avec les étapes de transferts

Etape de transfert peut perturber la polymérisation



si T monomère ou solvant, terminaison d'un polymère aléatoire, I_p augmente

si T polymère, transfert inter ou intra, si intra ramification possible

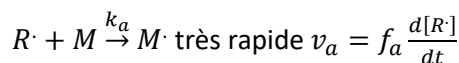
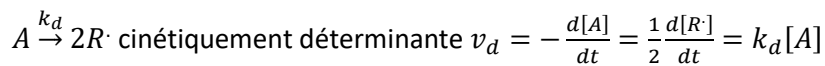
si T agent de transfert ajouté volontairement, on peut limiter le degré d'avancement et avoir un certain contrôle

3) Cinétique

Atkins p 837

Etape d'amorçage

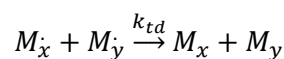
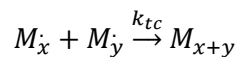
f_A est le coefficient d'efficacité



La vitesse de formation des radicaux est :

$$R_i = \frac{d[M^{\cdot}]}{dt} = 2f_A k_d[A]$$

Etape de terminaison



$$v_t = k_t [M^{\cdot}]^2$$

La vitesse de consommation des radicaux est :

$$R_t = -\frac{d[M^{\cdot}]}{dt} = 2k_t [M^{\cdot}]^2$$

k_t moyenne pondérée de k_{tc} et k_{td}

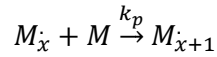
Hypothèse : $[M^{\cdot}] = cte$ (stationnaire)

donc $R_i = R_t$

$$2f_A k_d[A] = 2k_t [M^{\cdot}]^2$$

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{f_A k_d [A]}{k_t}}$$

Etape de propagation



Quelque soit x la vitesse reste la même donc k_p identique

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M\cdot]$$

$$R_p = k_p [M] \sqrt{\frac{f_A k_d [A]}{k_t}}$$

T3 : R_p diminue dans la quantité de monomère diminue

Mais dans la pratique la viscosité du milieu augmente donc la mobilité des radicaux diminue et leur probabilité de terminaison décroît $\Rightarrow k_t$ diminue donc R_p augmente

Cette phase d'autoaccélération est appelée l'effet Trommsdorff

On définit la longueur de chaîne cinétique moyenne comme le nombre de monomères polymérisés par site réactif formé dans l'étape d'amorçage

$$\bar{v} = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t}$$

$$\bar{v} = \frac{k_p [M][M\cdot]}{2k_t [M\cdot]^2} = \frac{k_p [M]}{2k_t [M\cdot]}$$

$$\bar{v} = \frac{k_p [M]}{2\sqrt{f_A k_t k_d [A]}}$$

Dismutation :

$$\bar{v} = \overline{DP_n}$$

Combinaison :

$$2\bar{v} = \overline{DP_n}$$

Relation généralisée : $(1 + a)\bar{v} = \overline{DP_n}$

a définit comme la proportion de terminaison par combinaison

Problème, il existe des réactions de transfert qui peuvent modifier le $\overline{DP_n}$, il faut donc prendre en compte la cinétique de ces réactions.

- Conclusion

Problème de ces polymérisations : indice de dispersité n'est pas bon, il peut être supérieur à 5 pour le PE basse densité.

Il faut donc utiliser une polymérisation vivante sans réaction de terminaison ou de transfert qui permet d'obtenir un I_p proche de 1. C'est le cas pour la polyaddition anionique.

Procédé Ziegler Natta : également utilisé pour éviter réactions de transfert au polymère pour obtenir un polymère linéaire

- Documents

« LC45_documents.pdf »

« LC45_documents.pptx »

- Commentaires

- Attention on dit « polycondensation » au lieu de « polymérisation » pour les cas où c'est possible
- Ouverture sur le transfert sans la traiter (intérêt de la polyaddition anionique)
- Changer l'exemple du lactame
- Attention au mécanisme, (apparition d'un O^- , protonation du NH en NH_2^+ alors que le doublet est conjugué etc) il vaut mieux prendre un acide aminé linéaire.
- Il faut chauffer assez fort pour éliminer l'eau (exemple des usines de nylon, on voit la vapeur partir)
- Attention le transfert avec T = polymère, donne des ramifications, pas une réticulation
- Traiter plutôt l'esterification qui est plus simple
- Ouverture également sur ziggler natta

LC46 : Caractérisation de macromolécules (Chimie macromoléculaire)

● Sources

- Polymer Chemistry - M P.Stevens

Partie pas très détaillé

- Chimie et physico chimie des polymères - Fontanille, Gnanou
- De la macromolécule au matériau polymère - Halary, Lauprêtre
- L'indispensable en polymères - Christophe Chassanieux

Osmométrie, viscosimétrie, chromatographie d'exclusion stérique

- Chimie Tout en un PC-PC* - Bruno Fosset

Exemple osmométrie

● Proposition de plan

- Niveau : L3
- Prérequis :
 - Chimie des polymères : nomenclature, synthèses
 - Osmose : relation de Van't Hoff
 - Viscosité : notions et mesures
 - Techniques chromatographiques
 - RMN
- Contexte/Introduction

Caractériser un polymère revient à déterminer sa masse molaire M ou son degré de polymérisation DP

Important au contrôle qualité car les propriétés en dépendent

I) Détermination des masses molaires

1) Osmométrie

T1 : présentation de l'osmométrie, 2 compartiments

Relation de Van't Hoff : $\Pi = RT * [A]$

A soluté (ici le polymère)

En raison de leur grande taille, la mise en solution des macromolécules déplace un volume de solvant trop important pour que les solutions soient considérés comme idéales.

$(\ln(1 - x_A)) \neq -x_A$ pour des concentrations plus élevées

Cet écart à l'idéalité est pris en compte en étendant l'équation de Van't Hoff par un développement du viriel :

$\Pi = [A]RT(1 + B_2 [A] + \dots)$ avec B_2 coefficient du viriel

$$\Pi = C_2 RT * \left(\frac{1}{M_n} + \frac{B_2 C_2}{M_n^2} + \dots \right)$$

avec C_2 concentration massique du polymère et M_n masse molaire en nombre

$$\Pi = C_2 RT * \left(\frac{1}{M_n} + A_2 C_2 + \dots \right)$$

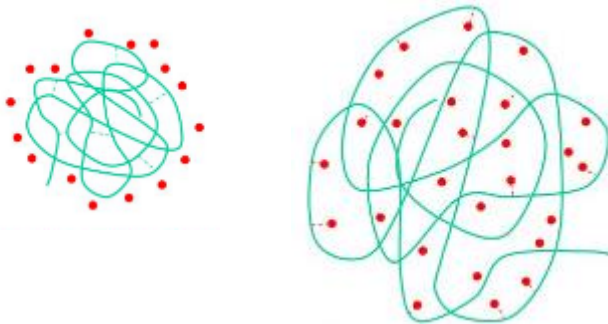
A_2 coefficient du viriel proportionnel à $\left(\frac{1}{2} - \chi_{12}\right)$

χ_{12} représente une mesure de l'interaction polymère solvant et permet de déterminer si un solvant est bon ou mauvais

Bien définir bon et mauvais par rapport au gonflement du polymère

mauvais solvant $A_2 < 0$

bon solvant $A_2 > 0$



solvant intermédiaire : solvant θ pour lequel $A_2 = 0$

Exemple (Fosset p64)

Solutions de PMMA à 298 K dans deux solvants, mesure de la pression osmotique en fonction de la concentration massique

c (g.dm ⁻³)	5	10	20	30
Π (Benzène)(Pa)	110	252	610	1084
Π (Acétone)(Pa)	136	330	942	1854

La pression osmotique est donnée selon la formule :

$$\Pi = cRT * \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c + \dots \right)$$

$$\frac{\Pi}{c} = RT * \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c + \dots \right)$$

T1 : On trace donc Π/c en fonction de c pour déterminer M_n la masse molaire du polymère et l'efficacité du solvant

$$b_1 = \frac{RT}{M_{n_1}} = 19.37 \Rightarrow M_{n_1} = 127.8 \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$b_2 = \frac{RT}{M_{n_2}} = 19.61 \Rightarrow M_{n_2} = 126.3 \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$M_n = 127.1 \text{ kg.mol}^{-1}$$

Comparaison des A_2 :

Pour acétone 1.394 et pour benzène 0.559, l'acétone est un meilleur solvant que le benzène pour le PMMA

Une deuxième manière de caractériser un polymère est de mesurer sa masse molaire en masse \overline{M}_w , qui peut être déterminée par viscosimétrie.

2) Viscosimétrie

On s'intéresse à des solutions très diluées de polymères, ces solutions sont considérées comme newtoniennes : la contrainte de cisaillement σ est donc proportionnelle à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ avec un facteur égale à la viscosité η

$$\sigma = \eta * \dot{\gamma}$$

On veut surtout comparer la viscosité de la solution par rapport à celle du solvant.

La viscosité peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre capillaire, elle est donc proportionnelle au temps de passage du liquide dans le capillaire : $\eta \propto t$

On définit donc la viscosité relative :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_1}$$

la viscosité spécifique :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1} = \eta_{rel} - 1$$

la viscosité réduite :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_2}$$

Avec C_2 concentration en polymère

la viscosité inhérente :

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C_2}$$

T2 : Tracé de la viscosité réduite et de la viscosité inhérente en fonction de la concentration en polymère

Par extrapolation on définit la viscosité intrinsèque :

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{C_2} \right)_{C_2 \rightarrow 0} = (\eta_{inh} * C_2)_{C_2 \rightarrow 0}$$

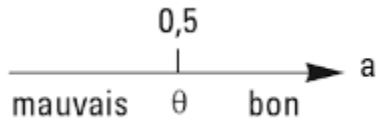
La viscosité intrinsèque peut être reliée à la masse molaire par la loi de Mark Houwink :

$$[\eta] = KM^a$$

K et a coefficient dépendant du polymère, du solvant et de la température

a compris entre 0.5 et 1

a renseigne sur la qualité du solvant



(Source : L'indispensable en polymères, Chassanieux)

Si le polymère n'est pas isomoléculaire, on a :

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\sum \eta_{sp_i}}{\sum C_i}$$

Or $\eta_{sp_i} = C_i[\eta]_i$ et $[\eta]_i = KM_i^a$

$$[\eta] = \frac{K \sum C_i M_i^a}{\sum C_i}$$

Or $C_i = N_i * M_i$, on définit la masse molaire moyenne viscosimétrique \overline{M}_v

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a}$$

Si $a = 1$, $\overline{M}_v = \overline{M}_w$

Sinon $\overline{M}_n \ll \overline{M}_v < \overline{M}_w$

$$[\eta] = K\overline{M}_v^a$$

Encore beaucoup d'autres moyens de déterminations de la masse molaire moyenne : diffusion de la lumière par ex (se renseigner un peu Fontanille p139)

II) Polymolécularité

Chromatographie d'exclusion stérique

Indispensable p92-94

Fontanille p176-179

Halary p87-88

III) Détermination de la tacticité

RMN (Stevens p? et Halary p94-102)

- Conclusion et ouverture

Sur les peptides ?

- Documents

« LC46_documents.pptx »

LC47 : Relations structure-propriétés des macromolécules

(Chimie macromoléculaire)

Thermoplastique, élastomères, thermodurcissables, (Etienne, page27-28)

Amorphe, semi-cristallin

Page 35, partie méca (modules d'young)

Chapitre 3, élasticité entropique

● Sources

- Chimie organique et polymères PC-PC*
- Chimie et physico-chimie des polymères – Fontanille
- Introduction à la physique des polymères – Etienne

● Proposition de plan (1)

- Niveau L3
- Prérequis
 - Forces intermoléculaires
 - Synthèse des polymères
 - Propriétés mécaniques des polymères
 - Entropie statistique
- Introduction

Je ne traite que les polymères synthétiques

Les propriétés macroscopiques des polymères sont reliées à leur structure microscopique

I) Structure microscopique

Tout dans le « chimie organique et polymères PC-PC* »

1) Structure des chaînes

Monodimensionnelles : Linéaire, ramifiée, en étoile, en peigne

Tridimensionnelles : en réseau, réticulé ou non

2) Conformations des chaînes

- En pelote statistique

= chaîne flexible, exemple polyéthylène

- En zigzag-plan

Exemple du kevlar, = rigidité de la chaîne

- Conformation en hélice

Polypropylène haute densité = plus cristallin que le basse densité, vérifier, livre fontanille ?

3) Température de fusion et de transition vitreuse

Transition du premier ordre = dérivée de la grandeur physique n'est pas continue

Transition du second ordre = dérivée de la grandeur physique est continue mais pas la dérivée seconde.

Globalement, les chaînes peuvent être ordonnées = cristallin. Les polymères ont alors une température de fusion, comme les métaux par exemple. Exemple, PEhd, fond à 146°C

Ou désordonnées = amorphe. Les polymères ont alors une température de transition vitreuse T_g . Les chaînes se regroupent en pelote statistique. Quand $T < T_g$: état vitreux, quand $T > T_g$ état caoutchoutique. Mais pas de température de fusion

En général, il y a un certain pourcentage de cristallinité = taux de cristallinité, le reste étant amorphe.

= image d'un polymère semi-cristallin

On observe alors les comportements suivants :

$T < T_g$ = solide, rigide (dur)

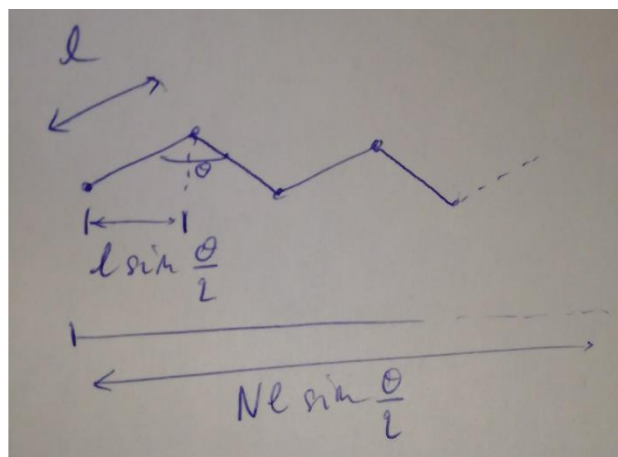
$T_g < T < T_f$ = solide souple, déformable

$T_f < T$ = état caoutchoutique, puis liquide visqueux

4) (Description de la pelote statistique) ne pas traiter ?

Si on considère une chaîne polymère simple comme le polyéthylène, on peut le représenter de cette manière :

Schéma chaîne polymère avec $109^\circ 28'$ entre chaque liaison



Liaison C-C l = 0.154 nm, theta = 109.29°

En fait, on n'observe jamais cette configuration hautement improbable, le polymère a plutôt tendance à se rassembler en pelote statistique, décrite par la mécanique statistique.

On considère une chaîne, de N segments de longueur l, aucune contrainte d'angles ou de rotation.

Les chaînes sont en quelque sorte des chaînes « fantômes », libre de s'entrecroiser et d'occuper un même élément de volume.

On cherche à déterminer \vec{r} , le vecteur qui relie une extrémité à l'autre.

Dessin chaîne (marche au hasard) avec les différents vecteurs

$$\vec{r} = \sum_i \vec{r}_i$$

Le module de \vec{r} est appelé « écart ».

Les systèmes fondu ou solutions sont soumis au mouvement Brownien, et r tend vers 0.

On s'intéresse plutôt au carré de \vec{r} .

$$\begin{aligned} \vec{r} \cdot \vec{r} &= \sum_i^n \vec{r}_i \cdot \sum_i^n \vec{r}_i \\ &= \sum_i^n r_i^2 + 2 \sum_i^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \end{aligned}$$

En prenant la valeur moyenne, et en exprimant $\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 \langle \cos \theta_{ij} \rangle$

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 + 2l^2 \sum_i^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle$$

En sachant que la moyenne du cosinus pour un angle quelconque (aucune contrainte) vaut 0 :

$$\langle r^2 \rangle = nl^2$$

On peut utiliser des modèles plus élaborés, comme le modèle de la rotation libre

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right)$$

Passer plus rapidement ? c'est le modèle de la marche au hasard, donner $\langle r^2 \rangle = nl^2$ directement, et la relation du modèle de la rotation libre

II) Propriétés thermiques

1) Influence de la tacticité

Polymère atactique = amorphe

Polymère stéréorégulier = semi-cristallin

Tg °C	Isotactique	Syndiotactique	Atactique
PS	97	95	100

PMMA	45	150	100
PP	-35	-35	

2) Influence de la nature chimique

Exemple polyéthylène : $T_g = -100$

Si on remplace un CH₂ par un O : $T_g = -50$

Si on remplace le CH₂ qui reste par un noyau aromatique : $T_g = +85$

Si substituants : T_g du PE = -100, T_g du PP = -10, T_g du PS = +100

Si substituants = chaînes longues...

Si existence de liaisons hydrogènes intermoléculaires

3) Autres paramètres

La masse molaire

La réticulation

III) Propriétés mécaniques

1) Analyse thermodynamique

La déformation de l'acier provoque un refroidissement de celui-ci. On dit que l'élasticité de l'acier est d'origine enthalpique. A l'inverse, la déformation du caoutchouc force les segments de chaîne à s'orienter dans la direction de la contrainte ce qui génère un supplément d'interactions molécules, ce qui engendre une élévation de la température. De plus l'étirement de l'échantillon implique aussi une diminution du nombre de conformations possibles des segments de chaînes. On parle d'élasticité d'origine entropique

Les élastomères de manière générale, présente ces deux types de comportement, exprimons le premier principe :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Pour une transformation réversible

$$dU = TdS - pdV + fdl$$

Avec fdl le travail apporté par la déformation, et pdv le travail des forces de pression. L'étirement A pression constante :

En exprimant l'enthalpie libre :

$$dG = d(H - TS) = d(U + PV - TS)$$

$$dG = TdS + fdl - TdS - SdT$$

$$dG = fdl - SdT$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial l}\right)_{T,p} dl - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{l,p} dT$$

Soit en utilisant les propriétés des différentielles totales exactes (**vérifier les calculs !**)

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial l} \right)_{T,p} \right]_{l,p} = \left[\frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{l,p} \right]_{T,p}$$

Avec $\left(\frac{\partial G}{\partial l} \right)_{T,p}$ qui correspond à la force f

$$f = \left(\frac{\partial G}{\partial l} \right)_{T,p} = \left[\frac{\partial}{\partial l} (H - TS) \right]_{T,p}$$

$$f = \left(\frac{\partial H}{\partial l} \right)_{T,p} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,p}$$

On constate que la force comporte deux composantes, une enthalpique et une entropique

En utilisant le modèle de la marche au hasard pour décrire l'état amorphe d'un polymère, sous forme de pelote, on peut déterminer la variation d'entropie associée à une déformation.

On considère une chaîne polymère de polyéthylène unidimensionnelle. Cette chaîne comprend N segments de longueurs l , chaque segment peut se placer « vers la droite » ou vers la gauche »

Schéma chaîne en 1 dimension.

On a alors la relation suivante :

$$N = N_D + N_G$$

L'extension de la chaîne s'effectue sur une longueur nl , c'est-à-dire qu'elle occupe n fois la longueur l .

Avec $n = N_D - N_G$

Ce qui donne :

$$N_G = N_D - n$$

$$N = N_D + N_D - n$$

$$N_D = \frac{1}{2}(N + n)$$

Et de même pour N_G

$$N_G = \frac{1}{2}(N - n)$$

Le nombre de configurations microscopiques qui donnent une pelote étendue d'une longueur nl est

$$\Omega_{nl} = \frac{N!}{N_D! N_G!} = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N + n) \right]! \left[\frac{1}{2}(N - n) \right]!}$$

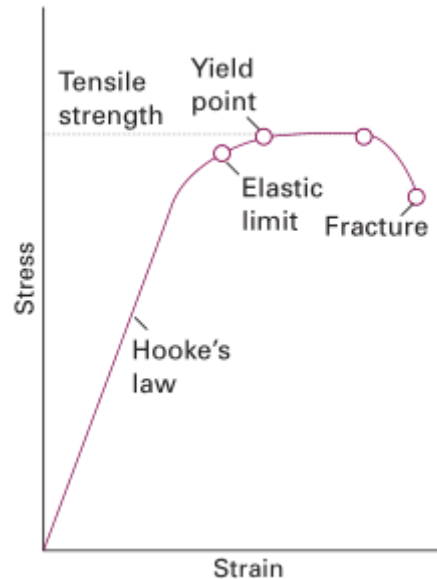
On peut déterminer l'entropie de cette conformation à l'aide de la formule de Boltzmann dans le cadre de l'approximation de Stirling, et de même, on peut déterminer l'entropie de la conformation qui donne l'état le plus probable. La valeur moyenne de la position finale après une marche hasard étant 0, la configuration la plus probable est celle pour $n = 0$. En faisant la différence entre les deux expressions, on obtient la variation d'entropie lors de l'étirement ou de la contraction de la pelote

$$\Delta S = -\frac{1}{2}kN \ln[(1 + \nu)^{1+\nu}(1 - \nu)^{1-\nu}]$$

Avec $\nu = n/N$ correspond à l'étirement/contraction du longueur nl .

2) Force de rappel

Les polymères ont en général une courbe contrainte-déformation de type : (attention c'est surtout pour un élastomère, prendre des figures plus générales)



Source : Atkins et De paula (9^e édition) chapitre 18, page 665, figure 18-10

En reprenant l'expression de la force de rappel de tout à l'heure, en éliminant la partie enthalpique.

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = -\frac{T}{l} \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_T = \frac{T}{Nl} \left(\frac{\partial S}{\partial \nu} \right)_T$$

Soit en dérivant l'expression de l'entropie trouvée précédemment par rapport = ν

$$f = \frac{kT}{2l} \ln \left(\frac{1 + \nu}{1 - \nu} \right)$$

Pour une extension de la pelote très faible $\nu \ll 1$

Donc

$$f \cong \frac{\nu kT}{l} = \frac{n kT}{Nl}$$

C'est la force de rappel d'une chaîne polymère en pelote à une dimension, pour de faibles étirements.

Soit une force qui suit la loi de Hooke :

$$nl = \left(\frac{Nl^2}{kT} \right) f$$

Avec nl la déformation, $\left(\frac{Nl^2}{kT} \right)$ le module d'Young, et f la force de rappel.

On retrouve le comportement type Hooke pour des matériaux majoritairement amorphe.

Dans ce modèle, la force de rappel apparait comme un simple retour à la conformation la plus probable.

3) Classification des polymères

Thermoplastiques

Thermodurcissables

Elastomères (caoutchoucs)

4) Courbes tensions contraintes

Différentes courbes en fonction de la structure microscopique, du taux de cristallinité, de la réticulation

- Conclusion

On a vu quelques conséquences sur les propriétés de la structure de polymères, les commentaires que j'ai faits auraient pu s'appliquer également aux protéines.

Aujourd'hui, on cherche à moduler du mieux possible les propriétés des polymères, notamment afin plus facilement recyclables par exemple.

Dans une prochaine leçon, on pourra s'intéresser aux mesures et à la caractérisation de matériaux polymères