

Leçons de chimie - Agrégation de physique

Pierre-Henry SUET

3 juillet 2018

Table des matières

1 Chimie et couleur	1
1.1 Les pigments et les colorants	2
1.1.1 Définitions	2
1.1.2 Obtention des espèces colorées	3
1.2 La structure moléculaire des pigments et colorants	4
1.2.1 Les molécules organiques	4
1.2.2 La représentation topologique des molécules	4
1.3 D'où vient la couleur ?	5
1.3.1 Les groupes chromophores et auxochromes	5
1.3.2 Les liaisons doubles et conjuguées	6
1.4 Les paramètres influençant la couleur d'un matériau	8
1.5 La détermination de la concentration d'un colorant en solution	8
1.5.1 L'absorbance d'une espèce colorée en solution	8
1.5.2 La loi de Beer-Lambert	10
1.5.3 Le dosage spectrophotométrique par étalonnage	11
2 Séparations, purifications et contrôles de pureté	13
2.1 Séparations	14
2.1.1 La filtration	14
2.1.2 Extraction liquide-liquide	15
2.2 Purifications	16
2.2.1 La distillation	16
2.2.2 La recristallisation	17
2.3 Contrôles de pureté	18
2.3.1 Mesure de grandeurs physico-chimiques caractéristiques	18
2.3.2 Chromatographie sur couche mince (CCM)	19
2.3.3 Analyse spectrale : UV (pour les espèces colorées), IR et RMN	19

2.4	Mise en œuvre expérimentale avec l'acide benzoïque	22
2.4.1	Extraction liquide - liquide	22
2.4.2	Filtration sur Büchner	23
2.4.3	Purification de l'acide benzoïque	23
2.4.4	Contrôle de pureté	25
3	Les polymères	27
3.1	Généralités	27
3.1.1	Structure	27
3.1.2	Caractéristiques moléculaires des polymères linéaires	28
3.1.3	La chimie macromoléculaire	30
3.2	Architecture des polymères	30
3.2.1	Enchaînement des unités monomères	30
3.2.2	Structure spatiale des polymères	33
3.2.3	Conformation d'une chaîne flexible	33
3.2.4	Interactions entre chaînes	35
3.2.5	État solide	36
3.3	Interactions solvant-polymère	40
3.3.1	Conditions de solubilité : gonflement	40
3.3.2	Conséquences, applications	41
4	Chimie durable	43
4.1	Vers une chimie plus responsable : la chimie verte	43
4.1.1	Les douze principes de la chimie verte	44
4.1.2	Évaluation de l'efficacité d'un procédé de synthèse	44
4.1.3	Choisir le solvant	48
4.2	Vers une chimie durable	48
4.2.1	Utiliser les agroressources	48
4.2.2	Valoriser le dioxyde de carbone	49
4.2.3	Économiser la matière en la recyclant	49
5	Synthèses inorganiques	51
5.1	Les complexes	52
5.1.1	Définition	52
5.1.2	Réaction de complexation	52
5.2	Synthèse d'un complexe	55
5.2.1	Principe	55
5.2.2	Spectrophotométrie UV	56
5.3	Intérêt des complexes	56
5.3.1	Un bon catalyseur	56
5.3.2	Procédé Wilkinson	57

5.3.3	Procédé Wacker	57
5.3.4	Procédé Monsanto	58
5.3.5	Un exemple en biochimie : l'hémoglobine	58
6	Stratégies et sélectivités en synthèse organique	61
6.1	Stratégie de synthèse	61
6.1.1	Optimisation d'une synthèse	61
6.1.2	La synthèse	63
6.1.3	Le rendement d'une synthèse	64
6.2	Sélectivité d'une réaction	64
6.2.1	Les groupes polyfonctionnels	65
6.2.2	Protection et déprotection de fonction	66
6.3	Exemple : synthèse d'un dipeptide	69
6.3.1	Protection de chaque acide α -aminé	71
6.3.2	Réaction de formation de la liaison peptidique	72
6.3.3	Déprotection	72
6.4	Exemple : synthèse de l'aspartame	72
6.4.1	Protection des groupes	73
6.4.2	Activation de l'acide	74
6.4.3	Couplage peptidique	75
6.4.4	Déprotection des groupes carboxyle et amine	75
7	Dosages	77
7.1	But d'un dosage	77
7.2	Dosages par étalonnage	78
7.2.1	Principe d'un dosage par étalonnage	78
7.2.2	Dosage par étalonnage spectrophotométrique	78
7.2.3	Dosage par étalonnage conductimétrique	80
7.3	Titrages	81
7.3.1	Titrage direct	82
7.3.2	Titrage indirect	85
7.3.3	Titrage en retour	87
7.3.4	Titrage conductimétrique	87
7.3.5	Titrage colorimétrique	89
7.3.6	Titrage pH-métrique	89
8	Cinétique et catalyse	95
8.1	Vitesse en cinétique chimique	96
8.1.1	Cadre de l'étude	96
8.1.2	Vitesse volumique de formation, vitesse volumique de disparition	96
8.1.3	Réactions chimiques et coefficients stœchiométriques	97

8.1.4	Avancement d'une réaction	98
8.1.5	Vitesse volumique de réaction	99
8.1.6	Notion de temps de demi-réaction	100
8.1.7	Facteurs cinétiques	101
8.2	Catalyseur	102
8.2.1	Définition	102
9	Caractérisation par spectroscopie en synthèse organique	105
9.1	Spectrométrie UV-visible	105
9.2	Spectrométrie Infrarouge	107
9.3	Spectrométrie RMN	113
9.3.1	Principe	113
9.3.2	Le déplacement chimique	114
9.3.3	Les protons équivalents	116
9.3.4	La courbe d'intégration	117
9.3.5	La multiplicité	118
9.3.6	Méthode d'analyse des spectres RMN	120
10	Du macroscopique au microscopique en synthèse organique	121
10.1	Aspect macroscopique	122
10.1.1	Groupes caractéristiques	122
10.1.2	Modifications au cours d'une transformation chimique	123
10.1.3	Catégories de réaction	123
10.2	Aspect microscopique	124
10.2.1	Polarisation des liaisons	124
10.2.2	Sites donneurs et accepteurs d'électrons	125
10.2.3	Représentation du mouvement d'un doublet d'électrons	126
10.3	Exemples de synthèse organique	127
10.3.1	Synthèse de l'acétanilide	127
10.3.2	Synthèse de l'acide acétylsalicylique	128
10.3.3	Synthèse du paracétamol	129
11	Capteurs électrochimiques	131
11.1	Rappels et généralités	131
11.1.1	La formule de Nernst	131
11.1.2	Aspects généraux	132
11.2	Electrodes de mesure classiques	133
11.2.1	Electrodes métalliques de premières espèces	133
11.2.2	Electrodes de seconde espèce	133
11.2.3	Electrode de 3ème espèce	137
11.3	Electrodes particulières	138

11.3.1	Electrode standard à hydrogène	138
11.3.2	Electrode de verre	139
12	Molécules de la santé	141
12.1	Les médicaments	142
12.1.1	Définition	142
12.1.2	Qu'est-ce que la formulation ?	142
12.1.3	Principe actif et excipients	143
12.1.4	Princeps et génériques	143
12.2	Qu'est-ce-qu'une molécule ?	144
12.2.1	Définition	144
12.2.2	Rappel : la structure électronique de la couche externe des atomes	145
12.2.3	Les liaisons entre les atomes	145
12.3	Comment représenter les molécules ?	147
12.4	Les différents groupes caractéristiques	149
12.5	Notion d'isomérisation	150
13	Stéréoisomérisation et molécules du vivant	153
13.1	Généralités	154
13.1.1	Notion d'isomérisation	154
13.1.2	Les différentes représentations spatiales des molécules organiques	155
13.2	Stéréoisomérisation	156
13.2.1	Enantiomères	156
13.2.2	Diastéréoisomères	159
13.3	Les oses	163
13.3.1	Généralités	163
13.3.2	Représentation de Fischer :	163
13.4	Les acides aminés	165
13.4.1	Généralités	165
13.4.2	Forme générale	166
13.5	Les acides gras	167
13.6	La stéréochimie et le vivant	168
13.6.1	Des exemples dans le domaine de la biologie	168
13.6.2	Des exemples dans le domaine de la santé	172
14	Acides et bases	177
14.1	Définitions	178
14.1.1	Définition du pH	178
14.1.2	Espèces acides et espèces basiques	178
14.1.3	Couple acide/base	179
14.2	Equilibre acido-basique	180

14.2.1	Constante d'équilibre	180
14.2.2	Constante d'acidité	181
14.3	Propriétés et classement des couples acide/base	182
14.3.1	Zones de pH et espèce majoritaire en solution	182
14.3.2	Classement des couples acide base	183
14.3.3	Réaction entre un acide et une base	184
14.4	Exemples d'utilisation des réactions acido-basiques	186
14.4.1	Le cas particulier de la réaction totale acide fort/base forte	186
14.4.2	Les indicateurs colorés	186
14.4.3	Point d'équivalence d'un dosage ph-métrique	186
14.4.4	Solution tampon	187
14.5	Calcul approché du pH d'une solution	187
14.5.1	Acide fort	187
14.5.2	Base forte	188
14.5.3	Acide faible	188
14.5.4	Base faible	188
14.5.5	Ampholyte	188
15	Solvants	189
15.1	Effets de solvant	189
15.1.1	Influence d'un solvant	189
15.1.2	Propriétés des solvants	190
15.1.3	Constante diélectrique	190
15.1.4	Polarité et proticité	191
15.1.5	Caractéristiques de quelques solvants	192
15.1.6	Autres facteurs influençant les solvants	192
15.2	Classification des solvants	192
15.3	Les différentes interactions solvant-soluté	193
15.3.1	Les forces de van der Waals	194
15.3.2	Liaisons hydrogène	195
15.4	Influence sur les réactions	196
15.4.1	Processus simples	196
15.4.2	Influence des différents solvants	196
15.4.3	Notions de polarisabilité et de densité de charge	198
15.5	Réactivité des molécules	198
15.5.1	Basicité et nucléophilie	198
15.5.2	Théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)	198
15.5.3	Influence du solvant et du contre-ion	199
16	Classification périodique	201
16.1	Rappel sur les propriétés électroniques	202

16.2 Propriétés chimiques et physiques des éléments chimiques	202
16.2.1 Formation et propriétés des oxydes	202
16.2.2 Propriétés des alcalins	206
16.2.3 Propriétés des dihalogènes et halogénures	207
17 Solides cristallins	211
17.1 Le solide cristallin	211
17.1.1 La phase solide	211
17.1.2 Solides amorphes	211
17.1.3 Solide cristallin	211
17.1.4 Le modèle du cristal parfait	212
17.1.5 Plans réticulaires : indices de Miller	213
17.1.6 Exemple du réseau cubique simple	214
17.1.7 Limites du modèle du cristal parfait	218
17.2 Cristaux métalliques	219
17.2.1 La liaison métallique	219
17.2.2 Modèle des sphères dures	219
17.2.3 Compacité maximale dans le plan	219
17.2.4 Compacité maximale dans l'espace	220
17.2.5 Réseau hexagonal compact (h.c.)	220
17.2.6 Réseau cubique faces centrées (c.f.c.)	224
17.2.7 Réseau cubique centré	228
17.2.8 Propriétés des cristaux métalliques	229
17.3 Cristaux ioniques	230
17.3.1 Composition	230
17.3.2 La liaison ionique	230
17.3.3 Structure du chlorure de césium	230
17.4 Structure du chlorure de sodium NaCl (6,6)	233
17.4.1 Maille	233
17.4.2 Structure du sulfure de zinc ZnS	234
17.4.3 Propriétés macroscopiques des cristaux ioniques	236
17.5 Cristaux covalents	237
17.5.1 La liaison covalente	237
17.5.2 Structure du diamant	237
17.5.3 Structure du graphite	239
17.5.4 Propriétés macroscopiques des cristaux covalents	241
17.6 Cristaux moléculaires	241
17.6.1 Les liaisons faibles	241
17.6.2 Structure de la glace	242
17.6.3 Propriétés macroscopiques des cristaux moléculaires	242

18 Corps purs et mélanges binaires	243
18.1 Corps purs	243
18.1.1 Rappels	243
18.1.2 Equilibre d'un corps pur sous deux phases	245
18.1.3 Chaleur latente de changement d'état	245
18.1.4 Relation de Clapeyron	246
18.2 Binaires Liquide/Vapeur (Systèmes fermés)	246
18.2.1 Variance	246
18.2.2 Solutions liquides idéales	247
18.2.3 Solutions liquides réelles à miscibilité totale	249
18.2.4 Théorème des Moments Chimiques	251
18.2.5 Propriétés colligatives	252
18.2.6 Distillation (Isobare)	253
18.2.7 Solutions liquides réelles à miscibilité nulle	255
18.3 Binaires Liquide/Solide (Systèmes Fermés)	257
18.3.1 Variance	257
18.3.2 Miscibilité totale à l'état solide	257
18.3.3 Miscibilité nulle à l'état solide	259
18.3.4 Existence de Composés Définis	261
18.3.5 Miscibilité Partielle	263
18.4 Binaires Liquide/Liquide (Systèmes Fermés)	264
19 Oxydoréduction	265
19.1 Rappels de première année	265
19.2 Pile	266
19.3 Formule de NERNST	268
19.4 Potentiel d'électrode	268
19.4.1 Electrode à hydrogène	268
19.4.2 Définition du potentiel d'électrode	269
19.5 Utilisation des potentiels d'oxydoréduction	269
19.6 Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH	269
19.6.1 Position du problème	269
19.6.2 Domaine de prédominance/Domaine d'existences	270
19.7 Quelques diagrammes	271
19.7.1 Eau	271
19.7.2 Fer	272
19.7.3 Zinc	276
19.7.4 Cuivre	277
20 Détermination de constantes d'équilibre	279
20.1 Constante d'équilibre	279

20.1.1	Notion d'activité	279
20.1.2	Définition de la constante d'équilibre	280
20.1.3	Constantes d'équilibre particulières	280
20.2	Détermination de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque	281
20.2.1	Par pH-métrie	281
20.2.2	Par conductimétrie	282
20.3	Détermination de la constante de formation β_2 de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	284
20.4	Détermination du produit de solubilité de ions chlorure et iodure	285
20.5	Détermination de la constante de partage du diiode	288
21	Analyse chimique quantitative	291
21.1	La conductimétrie	292
21.2	La chromatographie	294
21.2.1	Les différents types de chromatographie	295
21.2.2	Etapes d'une analyse quantitative	296
21.2.3	Chromatographie sur couche mince	297
21.3	Les titrages	302
21.3.1	Titration directe	303
21.3.2	Titration indirecte	305
21.3.3	Titration en retour	307
21.3.4	Titration conductimétrique	307
21.3.5	Titration colorimétrique	309
21.3.6	Titration pH-métrique	309
21.4	Spectrométrie	313
22	Cinétique homogène	317
22.1	Etude expérimentale	318
22.1.1	Dispositif et protocole expérimental	318
22.1.2	Détermination de l'ordre de la réaction	320
22.2	Mécanismes réactionnels	321
22.2.1	Processus élémentaire	321
22.2.2	Réaction complexe	323
22.2.3	Types de mécanismes réactionnels	326
22.2.4	Mécanisme de la réaction de solvolysé	327
23	Evolution et équilibre chimique	329
23.1	Affinité chimique	329
23.1.1	Variation de l'enthalpie libre au cours d'une réaction monobare et monotherme	329
23.1.2	Définition	330
23.1.3	Expression de A	331

23.1.4	Relation de Gulberg et Waage	332
23.2	Déplacement de l'équilibre	333
23.2.1	Influence d'une variation de température	333
23.2.2	Influence d'une variation de pression	334
23.2.3	Influence de l'ajout d'un constituant	335
24	Diagramme potentiel-pH (construction exclue)	337
24.1	Lecture et interprétation générale des diagrammes E-pH	338
24.2	Diagramme E-pH de l'eau	341
24.3	Diagramme E-pH du fer	342
24.4	Diagramme E-pH du zinc	345
24.5	Diagramme E-pH du cuivre	347
25	Optimisation d'un procédé chimique	349
25.1	Variance : nombre de degrés de liberté d'un système chimique	350
25.1.1	Paramètres d'état intensifs - Facteurs d'équilibre	350
25.1.2	Définition de la variance	350
25.2	Détermination de l'état final d'un système siège de plusieurs réactions	351
25.2.1	Position du problème et méthode de résolution	351
25.2.2	Utilisation de la variance	351
25.3	Optimisation d'un procédé chimique	352
25.3.1	Principe général	352
25.3.2	Déplacement ou rupture d'équilibre. Loi qualitative de modération	353
25.3.3	Modification de la constante d'équilibre K	354
25.3.4	Modification du quotient réactionnel	354
25.3.5	Exemple : synthèse de l'ammoniac	354
25.3.6	Bilan des méthodes d'optimisation	360
26	Corrosion humide des métaux	363
26.1	Corrosion du fer	364
26.1.1	Diagramme de corrosion du fer	364
26.1.2	Les différents types de corrosion	365
26.2	Facteurs influençant la corrosion humide	365
26.2.1	Mise en évidence	365
26.2.2	Le milieu oxydant	367
26.2.3	Echange électronique entre deux phases	367
26.3	Etats de surface et association de différents métaux	368
26.4	Protection du fer	368
26.4.1	Dépôt d'une couche de zinc	369
26.4.2	Protection par anode sacrificielle	370

27 Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique	373
27.1 Piles et accumulateurs	374
27.1.1 Définition et exemples	374
27.1.2 Thermodynamique	377
27.1.3 Cinétique	381
27.1.4 Caractéristiques électriques	383
27.1.5 Piles à combustibles	386
27.2 Electrolyse	386
27.2.1 Cinétique de l'électrolyse	386
27.2.2 Recharge d'un accumulateur	389
28 Solubilité	391
28.1 Solubilité et produit de solubilité	391
28.1.1 Solubilité	391
28.1.2 Produit de solubilité	392
28.1.3 Relation entre solubilité et produit de solubilité	393
28.2 Conditions de précipitation	394
28.2.1 Dissolution d'un électrolyte peu soluble	394
28.2.2 Formation d'un électrolyte peu soluble	395
28.3 Variation de la solubilité	396
28.3.1 Variation avec la température	396
28.3.2 Effet d'ion commun	396
28.3.3 Compétition entre réactions de précipitation	396
28.3.4 Variation avec le pH	397
28.3.5 Solubilité et complexation	399
29 Cinétique électrochimique	403
29.1 Cinétique des réactions électrochimiques	403
29.1.1 Relation entre vitesse et intensité	403
29.1.2 Facteurs cinétiques	404
29.2 Courbes intensité-potentiel	404
29.2.1 Principe de l'étude	404
29.2.2 Système rapide et système lent	405
29.2.3 Diffusion limitante	407
29.2.4 Vagues successives	408
29.2.5 Limitation par le solvant	408
29.3 Corrosion humide	409
29.3.1 Introduction	409
29.3.2 Corrosion uniforme en milieu acide	410
29.3.3 Corrosion différentielle	411
29.3.4 Protection contre la corrosion	412

29.4 Piles et accumulateurs	414
29.5 Electrolyse	415

Chimie et couleur



Bibliographie

- *Chimie des couleurs et des odeurs*, Capon, Cultures et Techniques
- *Physique Chimie 1ère S*, Hachette, p.65
- *Physique Chimie 1ère S*, Belin, p.74
- *Physique Chimie 1ère S*, Nathan, p.108 et p.100
- *100 manipulations de chimie générale et analytique*, Mesplède, Bréal
- *La chimie expérimentale - Tome 2 - Chimie organique et minérale*, Dunod, Barbe - Le maréchal p.126, P.136, p.139
- *L'épreuve orale du CAPES de chimie*, Dunod, Porteu-de-Buchère

Introduction :

Depuis la Préhistoire, les Hommes utilisent des matières colorées minérales (extraites des roches, du sol) telles que les ocres ou le noir de charbon, retrouvés dans des grottes.

Depuis la haute Antiquité, on sait extraire des matières colorées organiques (liées aux êtres vivants) :

- à partir des végétaux : la garance, l'indigo
- à partir des animaux : le kermès (ou "cochenille").

Dès le milieu du XIXe siècle, les chimistes parvinrent à synthétiser des molécules colorantes n'existant pas dans la nature.

Exemple : l'Anglais Perkin synthèse, pour la première fois, en 1856 un colorant : la mauvéine.

Les produits de synthèse allaient remplacer, petit à petit, les produits naturels.

Cette leçon a pour objectif de comprendre quelle est l'origine chimique de la couleur des pigments et des colorants. On montrera, ainsi, qu'il est possible de faire un lien entre la structure d'une molécule et la couleur qu'elle donnera à un milieu et aussi de comprendre l'influence de certains paramètres sur cette couleur. Enfin, on étudiera la loi de Beer-Lambert qui lie l'absorbance d'une solution colorée à la concentration de l'espèce colorée dissoute, permettant de doser cette dernière.

1.1 Les pigments et les colorants

Les molécules responsables des couleurs de la matière sont classées en deux catégories suivant leur solubilité dans le milieu qu'elles colorent.

1.1.1 Définitions

Les colorants

Un colorant est une substance qui modifie la couleur du milieu dans lequel il est introduit et qui y est soluble.

Les colorants peuvent être d'origine naturelle (animale, végétale ou minérale) dans ce cas il est nécessaire de faire appel aux méthodes de séparations (extraction par solvant, distillation, chromatographie etc.) pour les extraire. Il est aussi souvent possible de les produire par synthèse chimique.

Les colorants sont présents dans l'alimentation et en particulier les boissons et les bonbons mais ils sont aussi utilisés pour teindre les vêtements et dans les encres.

Exemples :

- Dans le textile : la garance (colorant rouge) remplacé aujourd'hui par l'alizarine (meilleur marché, synthétisé en 1868 par les Allemands Graebe et Liebermann), ou encore l'indigo (colorant bleu foncé) remplacé aujourd'hui par l'indigo de synthèse (depuis 1880 par Baeyer)

- Dans l'alimentation : la curcumine, que l'on trouve dans le curry, le beurre, les bonbons, la moutarde...

Les pigments

Tout comme un colorant, un pigment modifie la couleur du milieu qui le reçoit mais à la différence de ce dernier il se présente sous forme de poudre insoluble. Il est donc nécessaire de choisir un milieu qui puisse maintenir les pigments sans qu'il y ait décantation : un tel milieu est appelé un "liant" et peut par exemple être constitué d'huile.

Les pigments peuvent être d'origine organique (végétale ou animale) mais sont le plus souvent de nature minérale.

On peut retrouver des pigments dans des produits cosmétiques mais ils sont surtout présents dans les peintures.

Exemples :

- Anthocyanes : responsables de la couleur de fleurs (coquelicot, bleuet, pétunia, rose, géranium, pivoine...), de fruits (fraise, mûre, cerise, cassis, myrtille...) et de légumes (radis, chou, aubergine...)
- Bétacyanines : responsables de la couleur de la betterave rouge
- Chlorophylles a et b : pigments verts de la photosynthèse
- Caroténoïdes (carotènes, xanthophylles) : pigments jaunes, oranges ou rouges de fruits et légumes

Dans la peinture, les pigments sont dispersés dans une résine (substance macromoléculaire), le tout dilué dans un solvant. La peinture acrylique utilisée aujourd'hui par les artistes et les peintres en bâtiment est une émulsion de pigment dans une résine constituée par un polymère (l'eau est le solvant). Elle résiste au vieillissement, ne jaunit pas, se lave à l'eau et ne craquèle pas.

1.1.2 Obtention des espèces colorées

Les pigments et les colorants peuvent être extraits d'une substance naturelle ou être synthétisés par des chimistes.

Exemple :

L'indigo peut être extrait d'une plante, l'indigotier, ou synthétisé à partir de produits chimiques, ce qui permet de diminuer son prix de revient.

1.2 La structure moléculaire des pigments et colorants

Depuis la préhistoire, l'Homme a cherché des matières colorées qu'il pouvait utiliser. Assez vite il sut les extraire des plantes ou des animaux. Ces substances ayant pour origine des organismes vivants sont qualifiées d'organiques.

1.2.1 Les molécules organiques

Historiquement, une molécule organique est une molécule provenant d'un organe vivant (animal ou végétal). Au XIX^{ème} siècle, les chimistes ont commencé à fabriquer des molécules identiques aux molécules organiques par synthèse en laboratoire. La définition devait donc être revue... Aujourd'hui, on définit les molécules organiques comme molécules constituées essentiellement de l'élément carbone C et l'élément hydrogène H.

Une molécule organique est formée d'un enchaînement plus ou moins long d'atomes de carbone qui constituent le squelette carbone de la molécule. Ceux-ci sont principalement liés à des atomes d'hydrogène. Des groupes contenant d'autres éléments chimiques (oxygène, soufre, azote, chlore, fluor, etc...) peuvent être liés à ce squelette : on les nomme "groupes caractéristiques".

Définition : Une molécule organique est une molécule contenant principalement les éléments hydrogène (H) et carbone (C).

Exemple : La formule brute de l'indigo est $C_{16}H_{10}O_2N_2$, c'est bien une molécule organique.

De nos jours, à des fins économiques ou écologiques, les chimistes parviennent à synthétiser des substances organiques jusqu'alors extraites de la nature.

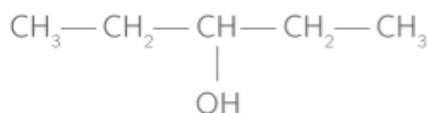
1.2.2 La représentation topologique des molécules

La formule topologique est une représentation simplifiée des molécules organiques dans laquelle les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène auxquels ils sont liés ne sont pas représentés.

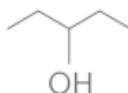
- Les liaisons carbone - carbone sont représentées par des segments.
- Les doubles liaisons sont représentées par des doubles segments.
- Seuls les atomes d'hydrogène portés par d'autres atomes que les atomes de carbone (hétéroatomes) sont représentés, les atomes de carbone en portant autant que nécessaire pour établir au total 4 liaisons covalentes.

La formule topologique donne une indication de la géométrie des molécules en respectant les angles entre les liaisons.

Les autres atomes (hétéroatomes) sont inscrits avec les éventuels atomes d'hydrogène qu'ils portent.



Formule semi-développée du pentan-3-ol



Représentation topologique du pentan-3-ol

1.3 D'où vient la couleur ?

Les liaisons entre les atomes d'une molécule sont assurées par certains électrons de ces atomes. C'est l'interaction de la lumière ambiante avec ces électrons qui va faire apparaître à notre échelle la sensation de couleur.

D'une manière générale, on peut retenir que :

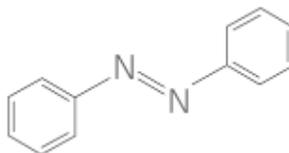
- Les molécules colorées absorbent certaines longueurs d'onde du domaine du visible. La couleur perçue sera alors la complémentaire des radiations principalement absorbées par les liaisons.
- Les molécules non colorées n'interfèrent pas avec les ondes électromagnétiques dans le domaine du visible.
- Les molécules colorées présentent une alternance régulière de liaisons simples et doubles. On parle alors de doubles liaisons conjuguées.

1.3.1 Les groupes chromophores et auxochromes

Groupe chromophore

Dans une molécule colorée, les groupes chromophores sont les groupes d'atomes responsables de la couleur : $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}-$, etc.

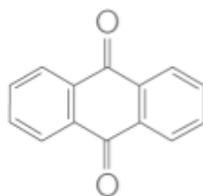
Exemple : L'azobenzène doit sa couleur jaune à son groupe $-N=N-$.



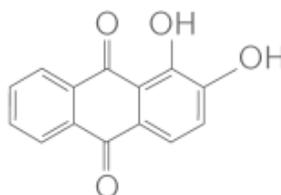
Groupe auxochrome

Dans une molécule colorée, les groupes auxochromes sont les groupes d'atomes pouvant modifier la longueur d'onde absorbée par la molécule : $-Cl$, $-OH$, $-OCH_3$, NH_2 , etc.

Exemple : La différence de couleur entre l'antraquinone (jaune) et l'alizarine (rouge) est due à deux groupes hydroxyles $-OH$.



Représentation topologique de l'antraquinone (jaune)



Représentation topologique de l'alizarine (rouge)

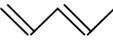
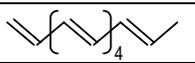
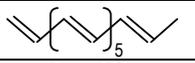
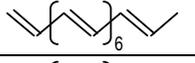
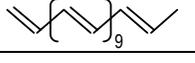
1.3.2 Les liaisons doubles et conjuguées

La présence de doubles liaisons en positions conjuguées en grand nombre favorise l'absorption de lumière.

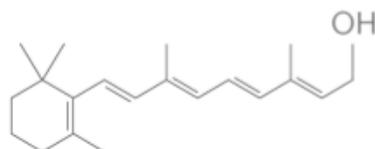
Deux liaisons doubles séparées par une seule liaison simple sont dites conjuguées.

En l'absence de groupe chromophores, une molécule organique qui est constituée d'une alternance ininterrompue d'au moins 7 liaisons doubles conjuguées est colorée.

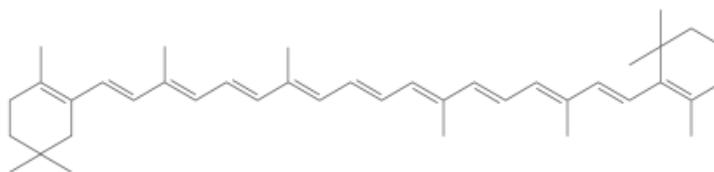
La longueur d'onde de la lumière absorbée par la molécule augmente avec le nombre de doubles liaisons conjuguées.

Polyène linéaire	Doubles liaisons conjuguées	Longueur d'onde la plus absorbée (nm)
	2	217
	3	268
	4	304
	5	334
	6	364
	7	390
	8	410
	11	460

En solution aqueuse, la vitamine A, qui contient 5 doubles liaisons conjuguées, n'est pas colorée alors que le β -carotène qui en contient 11 donne une couleur orange.



Représentation topologique de la vitamine A



Représentation topologique du β -carotène

1.4 Les paramètres influençant la couleur d'un matériau

La couleur que confère une espèce chimique à un milieu peut dépendre de plusieurs paramètres :

- Le pH : l'espèce peut alors servir d'indicateur de pH.

Exemple : Les anthocyanes contenus dans le chou rouge ont la propriété de changer de couleur selon l'acidité (le pH) du milieu. On les utilise comme "indicateurs colorés acido-basiques". En laboratoire, il en existe d'autres comme l'hélianthine, la phénolphtaléine, ou le bleu de bromothymol.

- Le solvant

Exemple : Dissous dans l'eau, le diiode donne une couleur marron, alors que dissous dans le cyclohexane il donne une couleur rose.

- La température

Exemple : Par chauffage une ocre jaune peut devenir rouge.

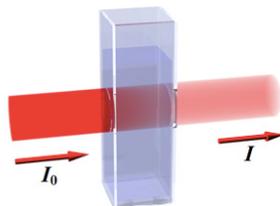
1.5 La détermination de la concentration d'un colorant en solution

1.5.1 L'absorbance d'une espèce colorée en solution

Une solution est colorée si elle absorbe une partie des radiations visibles. Sa couleur perçue résulte alors de la superposition des radiations non absorbées et correspond à la couleur complémentaire de celle absorbée (sa détermination peut être faite en utilisant le cercle chromatique).

Absorbance

L'absorbance d'une solution caractérise son aptitude à absorber une radiation de longueur d'onde donnée. Elle se note A et n'a pas d'unité.



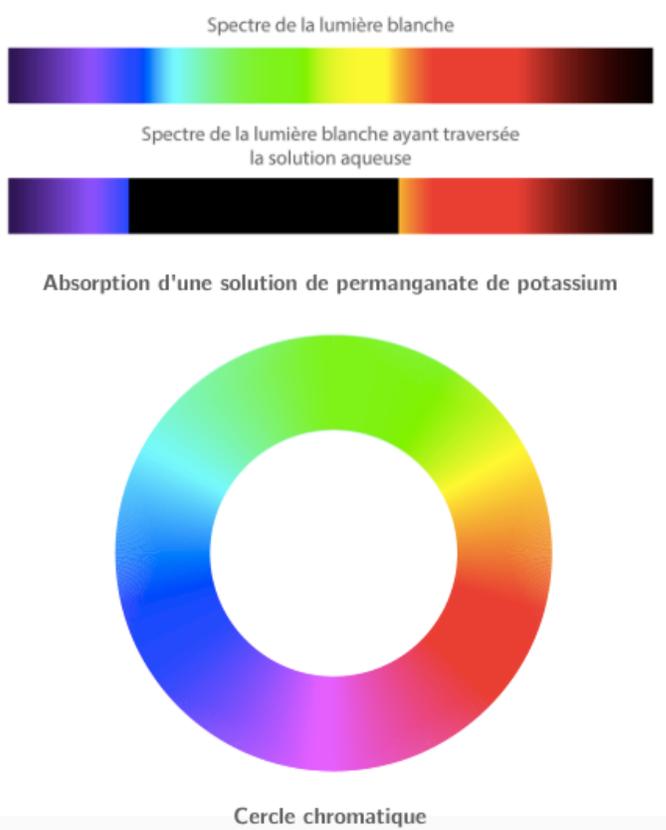
Pour une longueur d'onde donnée :

Une valeur $A = 0$ signifie que la solution est complètement transparente : la radiation incidente n'est pas du tout absorbée.

Une valeur $A = 1$ signifie que 90 % de l'énergie lumineuse de la radiation incidente est absorbée.

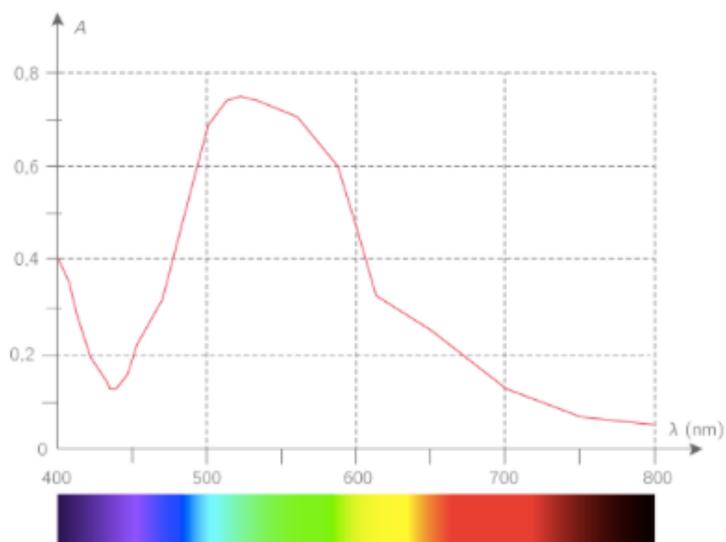
L'absorbance d'une solution se mesure avec un spectrophotomètre. Il est nécessaire de saisir la longueur d'onde à laquelle on souhaite effectuer la mesure.

Une solution de permanganate de potassium absorbe les radiations vertes, elle est donc perçue magenta.



Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption d'une solution est le graphique représentant son absorbance en fonction de la longueur d'onde.



Spectre d'absorption d'une solution de permanganate de potassium

1.5.2 La loi de Beer-Lambert

Loi de Beer-Lambert

L'absorbance A d'un ensemble d'espèces chimiques en solution diluée de concentrations molaires C_i est donnée par la relation :

$$A = \sum_i \epsilon_i l C_i$$

En pratique, on se limite à une espèce colorée de concentration C tel que

$$A = k \times C$$

Le coefficient de proportionnalité k est égal au produit du coefficient d'extinction molaire

ϵ (qui dépend de l'espèce, du solvant, de la température et de la longueur d'onde) et de l'épaisseur de la solution traversée l .

1.5.3 Le dosage spectrophotométrique par étalonnage

La loi de Beer - Lambert permet de doser une espèce chimique colorée.

Dosage

Un dosage est une méthode de détermination de la concentration d'une espèce chimique en solution.

Exemple : Les analyses de sang indiquent le dosage de plusieurs espèces chimiques dans le sang.

L'étalonnage consiste à établir la relation entre l'absorbance A et la concentration C de l'espèce étudiée en solution.

Pour cela :

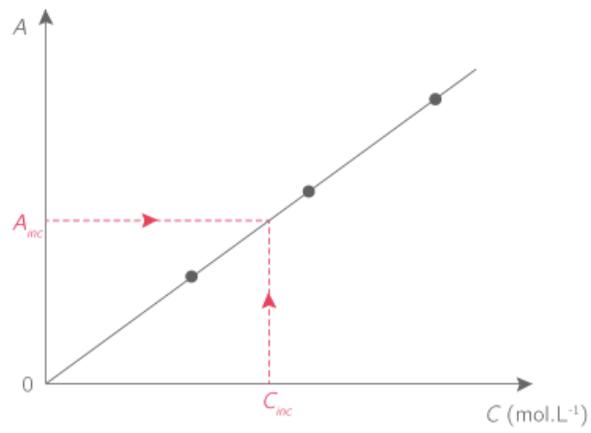
- Réaliser, à partir d'une solution mère de l'espèce à doser, une échelle de teinte en diluant successivement la solution mère pour obtenir des solutions filles de différentes couleurs (donc de différentes concentrations connues).
- Régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde λ_{max} qui correspond au maximum d'absorption du spectre de la solution étudiée (à cette longueur d'onde, la valeur de l'absorbance étant plus grande, l'incertitude sur la mesure est plus faible).
- Mesurer l'absorbance A d'une série de solutions de concentrations connues ("solutions étalons").
- Construire la courbe d'étalonnage :

c'est le graphique représentant l'absorbance A en fonction de la concentration C des solutions étalons, c'est une droite passant par l'origine, représentation d'une fonction linéaire, la loi de Beer-Lambert est donc bien vérifiée :

$$A = k \times C$$

Pour déterminer la concentration C_{inc} de la solution inconnue, on mesure son absorbance A_{inc} , ensuite :

- Soit on effectue une détermination graphique en reportant la valeur de A_{inc} sur la courbe d'étalonnage.



- Soit on détermine le coefficient directeur k de la courbe d'étalonnage et on détermine C_{inc} en utilisant la loi de Beer-Lambert.

Séparations, purifications et contrôles de pureté



Bibliographie

- *Techniques expérimentales en chimie*, Bernard, Dunod
- *Florilège de chimie pratique*, Daumarie, p. 157
- *100 manipulation de chimie générale et analytique*, Mesplède, p. 226
- *Physique Chimie 1S*, Hachette, p. 306
- *Physique Chimie 1S*, Belin, p.320

Les différents constituants de la matière sont la plupart du temps mélangés entre eux, soit dans la nature, soit à la suite d'une synthèse. Or, on peut avoir besoin de séparer ces constituants, que ce soit pour des analyses ou pour une application pratique pour laquelle on a besoin de se débarrasser des impuretés, et donc purifier les produits. Il est alors nécessaire de mettre en œuvre des techniques permettant de séparer et d'extraire le produit désiré du mélange réactionnel. Ensuite, il faudra s'assurer que le produit final est bien le produit recherché. Il faudra donc connaître les méthodes permettant d'identifier un produit et d'en contrôler la pureté. Si le produit n'est pas pur, on pourra procéder à une purification. Une fois le produit pur obtenu, on en détermine la quantité de matière pour évaluer le rendement de la synthèse. Nous allons, au cours de cette leçon, mettre en présenter et mettre en œuvre diverses techniques de séparation, purification et contrôle de pureté.

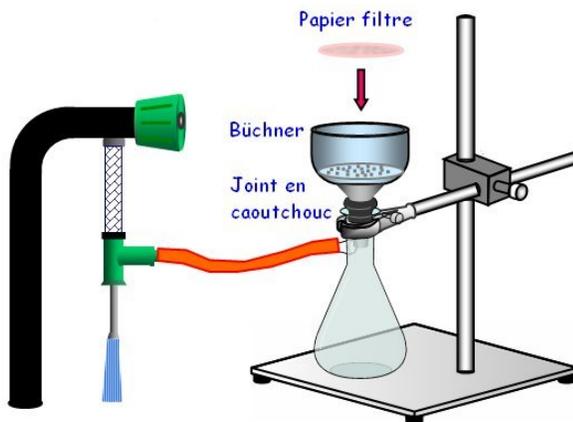
2.1 Séparations

Différentes techniques d'extraction sont employées en fonction de l'état physique du produit à isoler. Elles sont essentiellement basées sur les propriétés de solubilité.

2.1.1 La filtration

La filtration sous pression réduite permet d'isoler une espèce chimique dissoute dans un mélange. Le refroidissement du milieu réactionnel ou la modification de son pH entraîne une diminution de la solubilité de l'espèce et conduit à sa précipitation. La récupération de la phase solide s'effectue à l'aide d'une fiole à vide munie d'un entonnoir Büchner permettant une filtration rapide et un essorage efficace sous pression réduite. Le réacteur doit être rincé pour récupérer la totalité du produit, et le solide doit être lavé pour éliminer le maximum d'impuretés. Le solvant de rinçage doit être refroidi afin d'éviter la redissolution du produit.

Pour séparer un solide d'un liquide dans lequel il est en suspension, on utilise la filtration. On accélère le passage du liquide grâce au système fiole à vide-entonnoir filtrant. La fiole à vide peut être reliée au point d'eau par un robinet à 3 voies ou par un simple tube de caoutchouc.



Pour des raisons de sécurité (pour le matériel et pour l'opérateur), les opérations de montage doivent être réalisées dans cet ordre :

- Fixer la fiole à vide à un support, puis la relier au robinet, puis placer le fritté (ou le büchner muni de son filtre).
- Ouvrir "à fond" le robinet d'eau : en passant à grande vitesse dans le corps de la trompe, l'eau entraîne l'air environnant et la pression baisse dans la fiole, jusqu'à (dans le meilleur

des cas) la pression saturante de l'eau à la température de la pièce.

- Verser alors lentement le mélange à filtrer.

L'essorage consiste à laisser passer l'air après écoulement total du liquide pour provoquer un début de séchage. Si on utilise un büchner, éviter de gratter le produit sur le filtre, on risque de percer le filtre. Avec un fritté, on peut gratter.

En fin d'essorage, on coupe le vide. En l'absence de précaution, ceci s'accompagne souvent d'une entrée d'eau dans la fiole à vide, où la pression est plus basse. Si on doit recueillir le liquide anhydre qui s'y trouve, il faut empêcher le retour d'eau.

- par une manipulation judicieuse du robinet à 3 voies (provoquer une entrée d'air dans la fiole en l'isolant du robinet d'eau)

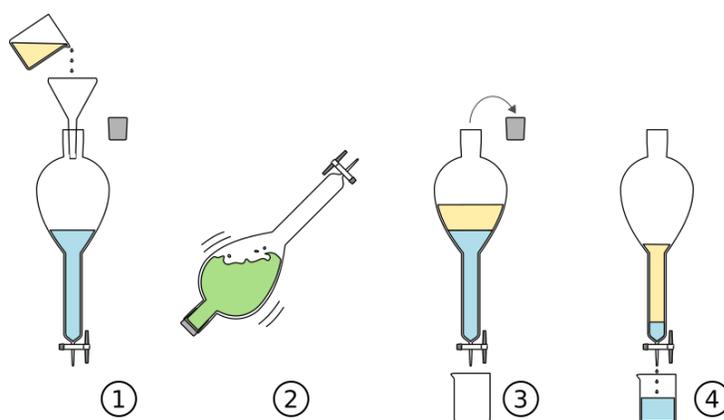
- ou en arrachant le tuyau qui relie la fiole à la trompe avant de couper le vide

- ou en arrachant le fritté de la fiole avant de couper le vide.

On peut laver les cristaux sur le filtre, en versant un peu de solvant (vide coupé), puis en rétablissant le vide.

2.1.2 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide permet de transférer une espèce chimique dissoute dans un solvant vers un autre solvant (appelé solvant extracteur) non miscible au premier et dans lequel l'espèce à extraire est plus soluble. La récupération du solvant extracteur contenant l'espèce à extraire s'effectue par décantation dans une ampoule à décanter, permettant de séparer les différentes phases selon leur densité (la phase supérieure étant la moins dense).



La séparation est généralement suivie des étapes suivantes :

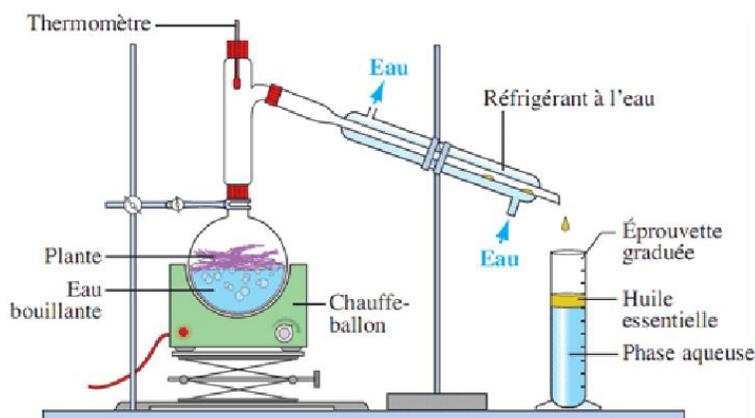
- Séchage de la phase organique à l'aide d'un agent dessiccant (sulfate de magnésium anhydre par exemple) afin d'éliminer les traces d'eau résiduelles.
- Évaporation du solvant sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif.

2.2 Purifications

Les deux méthodes de purification les plus employées sont la recristallisation pour les solides, et la distillation pour les liquides.

2.2.1 La distillation

La distillation est basée sur la différence de température d'ébullition entre le produit et les impuretés. Si le produit à purifier possède la température d'ébullition la plus basse, il est séparé du mélange par évaporation, puis condensé et récupéré sous forme de distillat.



Réaliser le montage de distillation avec de la verrerie rodée graissée raisonnablement. Alimenter par le bas le réfrigérant à eau, le courant d'eau ne doit pas avoir un débit trop important, sinon les tuyaux peuvent se détacher. Placer le thermomètre avec un adaptateur ou un bouchon percé de façon à ce que le réservoir arrive au niveau de la sortie vers le réfrigérant. Si le produit recueilli est très volatil, on fixe le récepteur à l'extrémité du réfrigérant mais il faut prévoir un orifice pour l'évacuation des surpressions.

Placer le mélange à distiller dans le ballon avec quelques grains de pierre ponce pour régulariser l'ébullition. Chauffer et observer l'ascension des vapeurs dans la colonne. Quand elles atteignent le thermomètre, la température indiquée s'élève brusquement et se stabilise.

C'est le palier de distillation. Le liquide qui coule du réfrigérant est alors à peu près pur. Si c'est le produit désiré, le recueillir jusqu'à ce que la température diminue. Si on veut recueillir une autre fraction du mélange, il faudra attendre un nouveau palier. Si le but de l'opération est seulement de chasser un solvant plus volatil que le produit, arrêter le chauffage dès que la température commence à diminuer.

La distillation sous pression réduite permet d'obtenir des températures d'ébullition plus basses pour éviter les dégradations thermiques, mais toutes les températures d'ébullition sont abaissées et de ce fait, rapprochées.

Remarques :

L'appareil de Dean-Stark permet de piéger un corps indésirable (eau) chassé sous forme de vapeur avec le solvant, avec lequel il n'est pas miscible à l'état liquide.

L'extracteur de Soxhlet permet d'amener les constituants les plus volatils au contact d'une substance contenue dans la cartouche, en piégeant, dans le ballon cette fois, les constituants les moins volatils. Par exemple, on peut placer dans la cartouche du thé dont on veut extraire la caféine. L'eau du ballon bout, se condense, tombe (pure) sur le thé, qu'elle extrait avant de retomber dans le ballon où s'accumule la caféine.

2.2.2 La recristallisation

La recristallisation est fondée sur la différence de solubilité à chaud et à froid du produit et des impuretés dans un solvant bien choisi. Le produit brut est dissous à chaud dans le minimum de solvant, puis le mélange est laissé à refroidir lentement. Les impuretés sont solubles à froid dans le solvant, alors que le produit cristallise et peut ainsi être récupéré par filtration.

Plus précisément, le principe de cette opération est de mettre à profit la différence de solubilité à chaud et à froid d'une substance dans un solvant bien choisi. On dissout le produit et les impuretés dans un minimum de solvant bouillant. Le solvant est confiné dans un récipient fermé (montage à reflux) car il est a priori toxique et ses vapeurs ne doivent pas envahir la salle. Puis, on laisse refroidir. Le produit principal précipite, alors que les impuretés restent en solution. Les cristaux sont d'autant mieux formés que le refroidissement est lent. On peut activer en fin de précipitation en plaçant dans un bain froid. Le matériel classique de filtration est utilisé pour filtrer et essorer.

Attention, à chaque recristallisation, on perd un peu de produit, surtout si on n'utilise pas la quantité minimum de solvant pour dissoudre.

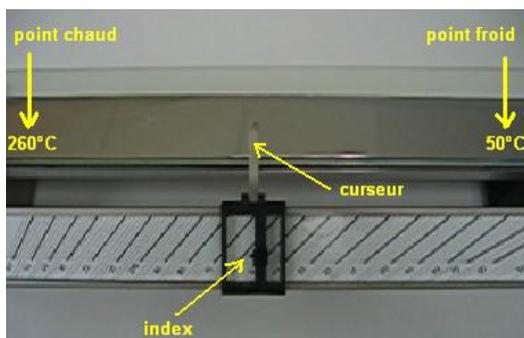
2.3 Contrôles de pureté

Le produit préparé doit être aussi pur et aussi abondant que possible, ce qui demande beaucoup de soin dans les manipulations.

Plusieurs méthodes d'analyse sont envisageables :

2.3.1 Mesure de grandeurs physico-chimiques caractéristiques

Par exemple, la température de fusion (sur banc Köfler) pour les solides, densité, indice de réfraction ou température d'ébullition pour les liquides. Le banc Köfler sert à mesurer des températures de fusion (T_f) entre 50 et 250°C. Il faut au préalable l'étalonner avec une substance connue qui fond à une température T'_f voisine de celle du corps que l'on a préparé (celle-ci peut être trouvée dans le Handbook).



Pour cela, placer à l'aide de la petite spatule très peu de cristaux à une température un peu inférieure à T'_f . Les pousser, sans gratter la surface du banc, lentement jusqu'à fusion. Déplacer alors le curseur pour que l'index soit sur la limite de fusion. Déplacer l'aiguille liée au curseur pour qu'elle indique exactement T'_f . Nettoyer le banc avec du coton imbibé d'alcool puis procéder de même avec l'échantillon à tester. Quand l'index est à la limite de fusion, l'aiguille indique T_f . Si on n'a aucune idée de la valeur de T_f , il faut faire une première détermination approximative sur le banc non étalonné.

Il existe un autre appareil pour déterminer les températures de fusion (appareil à point de fusion). Le principe consiste à chauffer lentement un tube contenant les cristaux et à lire la température quand le contenu du tube change d'aspect. Avantage : pas de préchauffage (45 min pour le banc Köfler), inconvénient : c'est moins précis, et il faut le laisser refroidir entre deux mesures.

Pour les liquides, cette opération est remplacée par la mesure de l'indice de réfraction.

2.3.2 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Principe :

La molécule établit des liaisons faibles avec une phase stationnaire et avec une phase mobile. Ces liaisons peuvent être de natures différentes (liaisons hydrogène et liaisons de Van der Waals) et plus ou moins intenses. C'est la compétition entre l'accrochage à la phase stationnaire et l'entraînement par la phase mobile qui fait que chaque substance avance à une vitesse qui lui est propre et qui permet de la séparer de ses voisines et accessoirement de l'identifier.

Les chromatographies sur couche mince que nous réaliserons utilisent une phase stationnaire polaire (silice, alumine) et un éluant organique. Une molécule polaire établit des liaisons plus fortes avec le constituant polaire de la phase stationnaire, elle sera donc entraînée lentement par l'éluant, en principe peu polaire. On peut donc, avec un choix judicieux de la phase stationnaire et de l'éluant, faire migrer à des vitesses différentes deux molécules de structure différente.

La chromatographie sur couche mince (CCM) utilise une plaque rigide recouverte de phase stationnaire. Le bas de cette plaque est immergé dans l'éluant qui monte par capillarité et entraîne les taches vers le haut.

Pour caractériser la vitesse de migration, on définit la grandeur R_f comme le quotient de la distance parcourue par le produit sur la distance parcourue par le front du solvant.

Quelques conseils : Utiliser des solutions très diluées, déposer sans appuyer des taches très petites avec un capillaire, une pipette de Pasteur ou un bâtonnet de bois. Les traits matérialisant les lignes de départ et d'arrivée doivent être tracés très légèrement, sans entamer la couche mince, sur une plaque parfaitement rectangulaire. Ne pas toucher la couche mince avec les doigts. Ne pas éluer tant que les taches ne sont pas sèches, ne pas déplacer le récipient pendant l'élution.

La chromatographie sur colonne utilise un tube de verre contenant la phase stationnaire. On verse en haut l'échantillon puis l'éluant, les substances sont entraînées vers le bas.

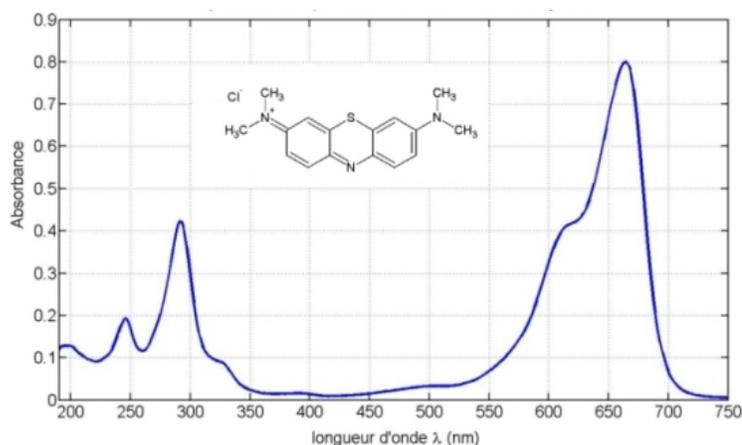
2.3.3 Analyse spectrale : UV (pour les espèces colorées), IR et RMN

Spectroscopie UV

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les

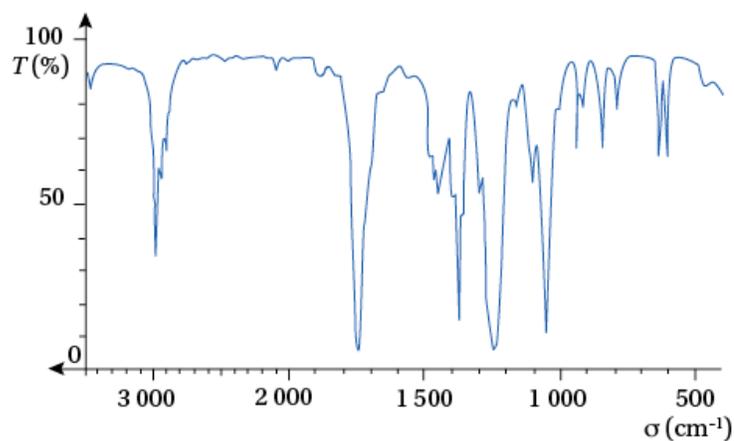
molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition électronique(s). Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.



Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique.



Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

Spectre RMN

La spectroscopie RMN repose sur la détection du phénomène RMN, qui se produit lorsque des noyaux atomiques de spin non nuls sont placés dans un champ magnétique externe généralement uniforme et qu'ils sont excités par un rayonnement accordé sur les différences d'énergie entre les différents états possibles du spin nucléaire.

La fréquence de résonance ν_0 (appelée fréquence de Larmor) est en première approximation directement proportionnelle au champ appliqué B_0 :

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

où γ est le rapport gyromagnétique (ou magnétogyrique).

Le fait que chaque isotope possède un rapport gyromagnétique unique permet à la technique RMN de pouvoir être réglée sur un élément particulier. Il suffit d'ajuster la fréquence d'excitation et d'observation sur le noyau ciblé.

Quand une molécule est placée dans le champ magnétique externe B_0 , des champs magnétiques locaux sont créés par la circulation des électrons induite dans les diverses orbitales moléculaires sous l'action du champ. En effet, une particule chargée se déplaçant dans un champ magnétique crée autour d'elle un champ magnétique local qui s'oppose, le plus souvent, au champ magnétique global. Le champ réellement ressenti localement par les noyaux n'est donc plus exactement le champ appliqué, mais la somme de B_0 et du champ magnétique créé par les électrons.

La façon dont la fréquence de résonance de chaque noyau est affectée par ces champs locaux est caractérisée par une constante d'écran, σ , qui contient les contributions dia- et paramagnétiques :

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

La différence de fréquence δ induite par les différents environnements électroniques est généralement appelée déplacement chimique.

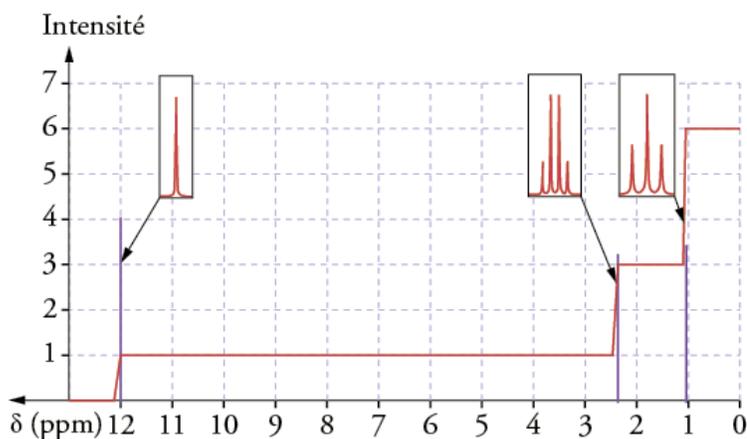
On a créé une échelle de déplacement chimique

$$\delta = \frac{\nu_L - \nu_{\text{réf}}}{\nu_0} \times 10^6$$

Comme la différence entre la "fréquence de résonance" et la "fréquence de résonance de la référence" est de l'ordre du hertz alors que la "fréquence du spectromètre" est de l'ordre du mégahertz (un million de hertz), la valeur obtenue est donc exprimée en partie par million (ppm). Néanmoins cela suppose que l'on ait une substance de référence pour chaque noyau.

Les spectres RMN sont d'une complexité qui dépend de la molécule et du noyau étudié. Dans la majorité des cas en chimie organique, on va se baser sur la RMN du proton et la RMN du carbone 13. Si les spectres sont relativement simples, on peut attribuer les signaux aux différents noyaux en utilisant :

- Le déplacement chimique δ : des tables donnent des gammes de déplacements chimiques pour les différents noyaux selon les groupes fonctionnels environnant.
- Les constantes de couplages
- La multiplicité des pics
- L'intégration des pics : sous réserve que l'expérience permette l'intégration des pics, cette intégration est proportionnelle au nombre de spins.



2.4 Mise en œuvre expérimentale avec l'acide benzoïque

2.4.1 Extraction liquide - liquide

- (1) Placer les 30 mL de mélange issu de la synthèse de l'acide benzoïque dans l'ampoule à décanter de 250 mL ;
- (2) Ajouter 10 mL (mesurée à l'éprouvette graduée) de soude à 1 mol.L⁻¹.

- (3) Enlever l'ampoule du support, la boucher et la retourner en tenant le bouchon dans le creux de la main. Ouvrir le robinet pour enlever les surpressions (diriger le robinet vers un endroit sécuritaire pour le voisinage). Refermer le robinet. Agiter en ouvrant régulièrement le robinet pour supprimer les surpressions. Retourner l'ampoule sans lâcher le bouchon, enlever le bouchon et reposer l'ampoule sur le support. Laisser décanter. La phase aqueuse est repérée en ajoutant une goutte d'eau distillée : si la phase organique est au dessus vous verrait la goutte d'eau traverser cette phase organique pour rejoindre la phase aqueuse (la plupart du temps, la phase organique est au dessus (les solvants organiques sont très souvent moins dense que l'eau), sauf dans le cas des solvants halogénés (chlorés, bromés, ..., plus dense que l'eau))
- (4) Récupérer la phase aqueuse dans un erlemeyer de 250 mL.
- (5) Acidifier chaque phase aqueuse obtenue en versant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 mol.L^{-1} , prélevée à la pipette graduée ; observer l'apparition de cristaux blanc. Verser de l'acide tant que du précipité blanc apparaît (environ 2 mL si on a versé 10 mL de soude, 3 mL si on a versé 15 mL de soude, 4 mL si on a versé 20 mL de soude). Vérifier au papier pH (tige de verre + morceau de 1 cm maximum de papier pH) que le pH de la solution obtenue est inférieur à 2.

2.4.2 Filtration sur Büchner

- (1) Placer un papier Wattman (papier filtre circulaire) sur le Büchner. L'imbiber avec un peu de solvant (ici de l'eau distillée) pour qu'il adhère au Büchner.
- (2) Verser le contenu d'un des erlenmeyers contenant des cristaux d'acide benzoïque. Ouvrir la trompe à eau (débit maximum en eau pour obtenir un vide maximum). Verser successivement le contenu des autres erlenmeyers contenant des cristaux d'acide benzoïque. On peut récupérer une partie des cristaux restant au fond des erlemeyer en utilisant un minimum d'eau distillée (trop d'eau distillée dissout beaucoup d'acide benzoïque, qui part avec le filtrat, ce qui baisse le rendement de la récupération de l'acide benzoïque).
- (3) Tamponner légèrement les cristaux avec un morceau de papier filtre.
- (4) Arrêter la trompe à eau. Transvaser les cristaux dans un erlemeyer pyrex de 100 mL pour la recristallisation (garder une petite spatule de produit pour mesurer le point de fusion avant recristallisation).

2.4.3 Purification de l'acide benzoïque

On dissout le solide à recristalliser dans un minimum de solvant à ébullition, et on laisse refroidir le mélange pour que les cristaux se forment. On filtre sur Büchner pour récupérer

les cristaux formés.

(1) Sur une plaque chauffante (placer le curseur de température à mi-course environ), placer un erlenmeyer pyrex contenant environ 20 mL d'eau distillée (mesuré très grossièrement sur les graduations de l'erlenmeyer

(2) Verser dans l'erlenmeyer contenant les cristaux à recristalliser 5 mL d'eau distillée (mesuré à la pipette graduée de 10 mL) ; tenir cet erlenmeyer avec la pince en bois, et le placer sur la plaque chauffante à côté de l'erlenmeyer contenant l'eau distillée. Agiter légèrement en tenant avec la pince en bois. Lorsque l'eau est à ébullition, s'il reste des cristaux d'acide benzoïque non dissout, verser (à l'aide de la pipette graduée, presque au goutte à goutte) un minimum d'eau à ébullition prélevée dans l'autre erlenmeyer.

(3) Dès que tous les cristaux sont dissous (solution limpide ou presque), laisser refroidir l'erlenmeyer à température ambiante (et arrêter la plaque chauffante) ; observer l'apparition des cristaux. Lorsque la température du milieu est assez proche de la température ambiante, finir le refroidissement dans un bain d'eau froide puis de glace (aujourd'hui on peut se contenter de mettre l'erlenmeyer quelques instants au réfrigérateur).

(4) Filtrer sur Büchner ; récupérer le solide restant au fond de l'erlenmeyer avec un minimum d'eau froide. Tamponner avec un morceau de papier filtre les cristaux obtenus. Arrêter la trompe à vide puis transvaser les cristaux dans une coupelle dont on a au préalable mesuré la masse à vide. Sécher les cristaux entre 2 morceaux de papier filtre. (on peut éventuellement les passer à l'étuve à 80 °C pour les sécher, ou au désiccateur)



cristaux d'acide benzoïque purifié

2.4.4 Contrôle de pureté

Température de fusion

Ici, on obtient un solide. On l'identifie grâce à sa température de fusion, mesurée sur banc Köfler.

Réalisation pratique :

Les solides étalons coûtent très cher !

Une pointe de spatule signifie vraiment très peu ! Si on met trop de solide, on rompt l'équilibre thermique du banc (on fausse le gradient de température). On rompt cet équilibre thermique de même si : on approche son visage du banc (respiration), on est en plein courant d'air, on touche trop souvent le banc avec une grande surface de la spatule permettant le dépôt.

Déplacer le solide vers la gauche (vers les hautes températures) consiste à positionner le (très petit) dépôt de solide selon une petite ligne oblique par rapport au banc, au milieu du banc. On fait ensuite se déplacer cette ligne. L'avant garde fondra en premier, et il restera la fin de l'oblique pour témoigner de la limite de fusion.

Le nettoyage du banc se fait avec un coton imbibé d'alcool, que l'on déplace obliquement par rapport au banc, des basses températures vers les hautes. Ne pas verser trop d'alcool, ne pas laisser trop longtemps le coton au contact du banc, pour ne pas rompre l'équilibre thermique. Attendre un peu avant de faire la mesure suivante (retour du banc à l'équilibre thermique)

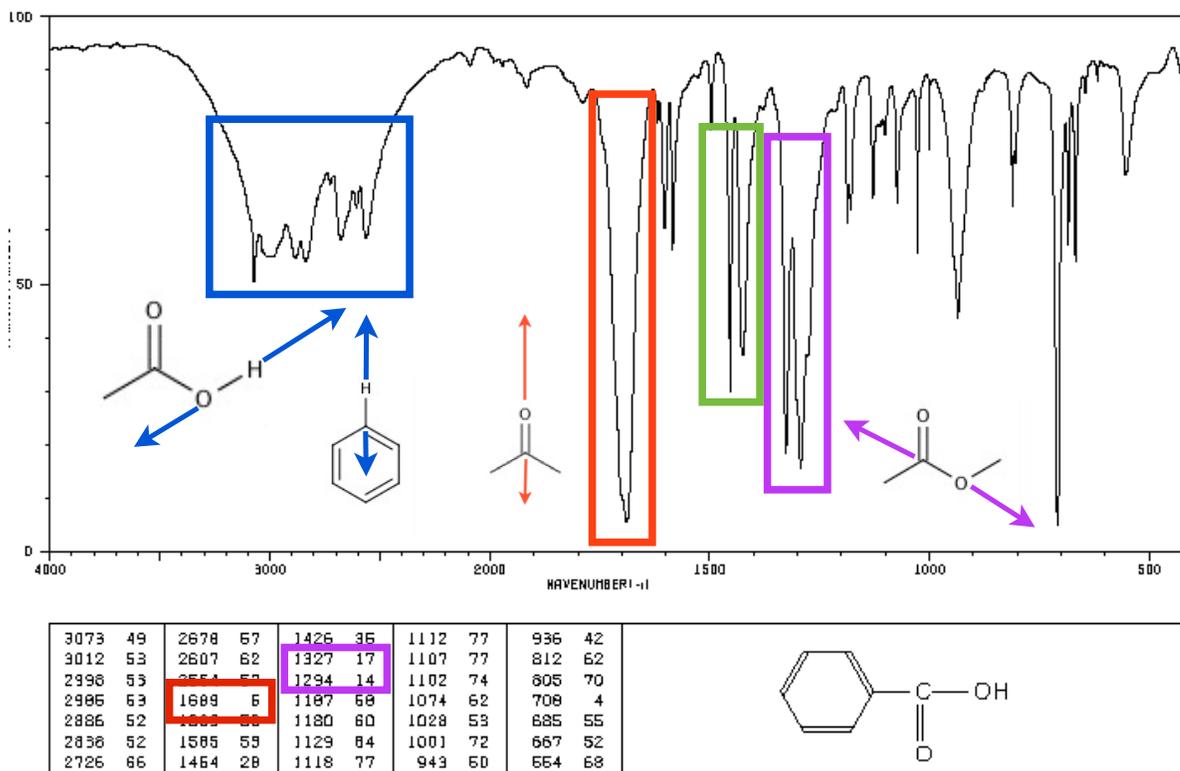
- mesurée : 123°C

- lue dans le Handbook : 122,4°C

Résultat convenable, compte tenu également de la précision de l'appareil.

Spectre Infrarouge de l'acide benzoïque

On peut s'appuyer enfin sur les pics d'absorption du spectre infrarouge de l'acide benzoïque.



On retrouve les mêmes bandes sur ce spectre de l'acide benzoïque, en particulier la bande très caractéristique de la double liaison C=O ici à $1681,66 \text{ cm}^{-1}$.

Conclusion :

Les moyens de séparer, purifier et caractériser des produits sont très nombreux. Ces moyens sont chimiques ou physiques et concernent autant la chimie organique qu'inorganique. On peut citer les différentes chromatographies sur colonne, en phase gazeuse ; mais aussi toutes les méthodes spectrographiques IR, UV, RMN, spectro de masse...

Leçon de chimie n° 3

Les polymères



Bibliographie

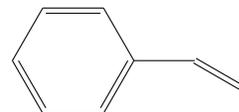
- *Chimie et physico-chimie des polymères*, Fontanille, Dunod
- *Polymères : la matière plastique*, Etienne, Belin Sup
- *Chimie organique et polymères*, Frajman, Nathan
- *Chimie organique expérimentale*, Blanchard, p.104
- *Chimie organique et minérale*, Le maréchal, p.109
- *Physique Chimie TS*, Bordas, p.394

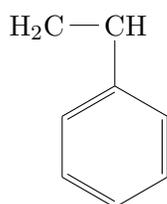
3.1 Généralités

3.1.1 Structure

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

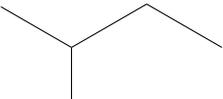
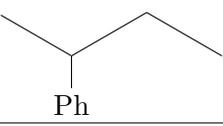
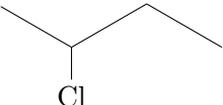
— Exemple : Pour le polystyrène, le monomère est le styrène :





et l'unité de répétition est

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

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

3.1.2 Caractéristiques moléculaires des polymères linéaires

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

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

ou encore

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

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

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

fraction molaire des chaînes contenant X_i unités monomères

— La masse molaire moyenne (pour un homopolymère) :

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

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

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

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

La masse molaire en masse est donnée par

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

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

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

On obtient ainsi le degré de polymérisation moyen en masse,

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

D'où

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

Cette masse molaire est obtenue par diffusion statique de la lumière

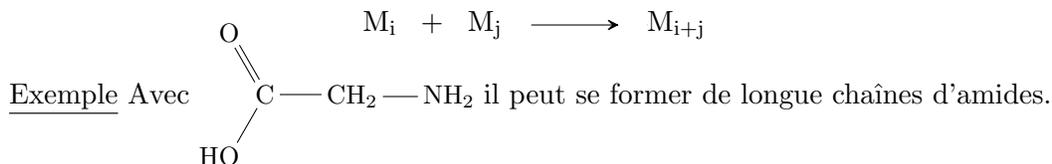
- L'immense majorité des systèmes macromoléculaires est polymoléculaire. Cela signifie qu'ils sont constitués de chaînes ayant des tailles différentes (et donc des masses molaires différentes). La polymolécularité, les propriétés et donc les applications dépendent des masses molaires et de la distribution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

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

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

3.1.3 La chimie macromoléculaire

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



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



3.2 Architecture des polymères

3.2.1 Enchaînement des unités monomères

Homopolymère

Il s'agit de polymères issus d'un seul monomère.

Copolymère

- Définition Il s'agit de polymère issu de plusieurs monomères (2 en général) : poly(A-co-B). Ils sont nommés bipolymères, terpolymères...
- Exemples
 - Copolymère à arrangement statistique : fréquent en polymérisation **radicalaire**



- Copolymère alterné : — A - B - A - B - A - B - A - B —

On voit qu'il y a une unité de répétition : — A - B — poly (A-alt-B)

- Copolymère séquencé (ou à bloc) — A - A - A - A - A - B - B - B - B - A - A - A —
poly(A-bloc-B) (fréquent en polymérisation **anionique**)

- Copolymère greffé : — A - A - A - A — poly(A-greffé-B)

B	B	B	B
B	B	B	B
B	B	B	B
	B		

Lorsque que les greffons sont très rapprochés et sensiblement de même longueur, ces copolymères sont dits en peigne.

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

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

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

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

Le polystyrène est un polymère amorphe thermoplastique qui possède une perméabilité aux gaz (CO₂, O₂) élevée ainsi qu'une très faible résistance aux solvants, ce qui limite fortement son usage.

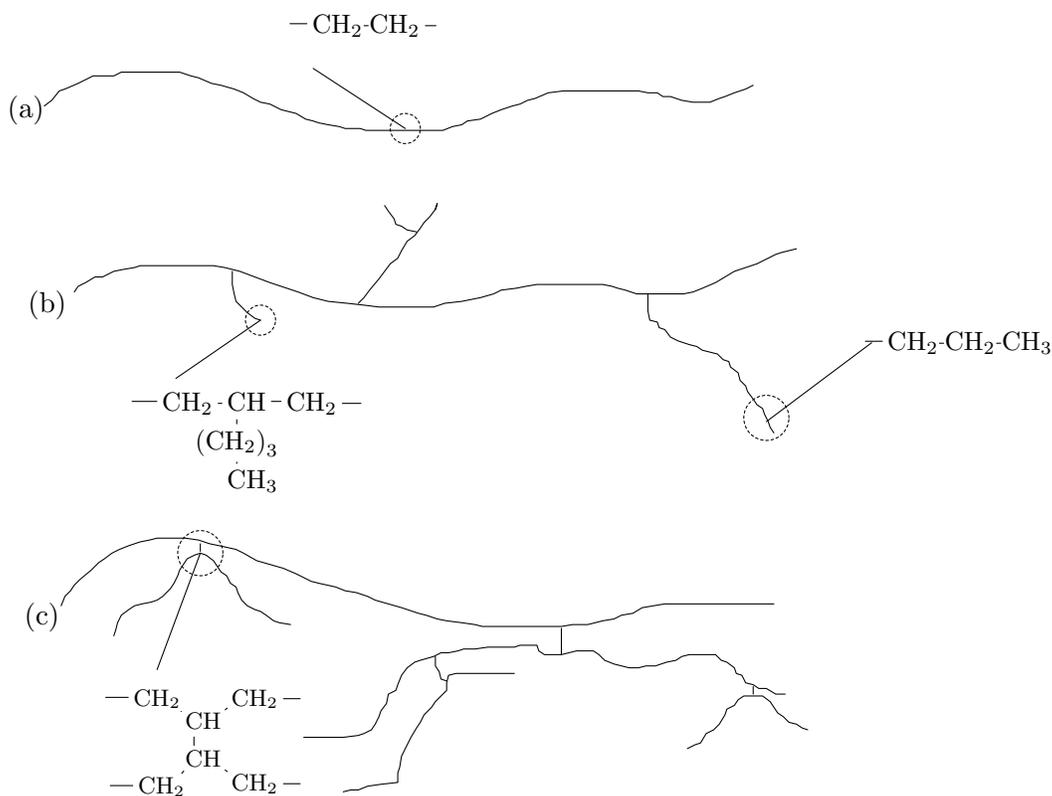
Le polyacrylonitrile est un polymère insoluble dans presque tous les solvants organiques et extrêmement imperméable aux gaz. Malgré une structure linéaire, le polyacrylonitrile ne peut véritablement être considéré comme un matériau thermoplastique en raison de sa viscosité élevée et de son instabilité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

On peut obtenir par copolymérisation statistique du styrène et de l'acrylonitrile des matériaux thermoplastiques ayant une résistance élevée aux solvants et une grande imperméabilité aux gaz. La perméabilité au dioxygène et au CO₂ varie de plus de trois ordres de grandeur dans le domaine de concentration en acrylonitrile où la copolymérisation est techniquement possible.

Il est techniquement aisé de synthétiser des copolymères contenant de 18 à 54% molaire (10 à 37% en masse) d'acrylonitrile. On obtient ainsi des matériaux thermoplastiques dont la perméabilité à l'oxygène et au CO₂ est d'environ 10 fois plus faible que celle du polystyrène. Ces copolymères résistent aux huiles, aux graisses et aux hydrocarbures ; ils sont beaucoup moins sujets à la fissuration sous contrainte que le polystyrène. Cet ensemble de copolymères statistiques est connu sous le nom de SAN.

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

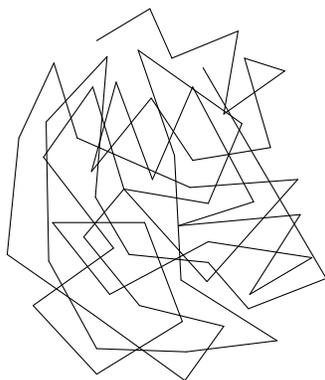
3.2.2 Structure spatiale des polymères



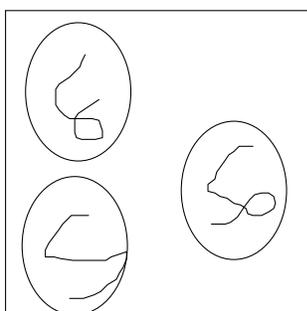
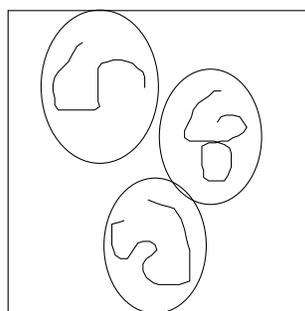
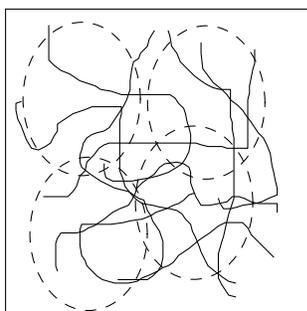
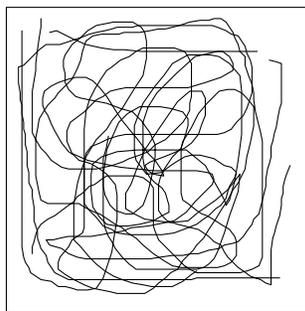
La chaîne (a) est dite linéaire, la chaîne (b) est ramifiée (ou branchée) et la chaîne (c) est réticulée. Les deux premières sont solubles dans les solvants organiques, fusibles, et ont un comportement thermoplastique. Le polyéthylène réticulé (c) est insoluble et infusible.

3.2.3 Conformation d'une chaîne flexible

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



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

 $C < C^*$  $C = C^*$  $C > C^*$  $C \gg C^*$

Pour des solutions diluées ($C < C^*$) les chaînes se comportent comme des sphères isolées. Lorsque la concentration augmente et atteint la concentration critique de recouvrement,

les sphères sont en contact. Pour des concentrations encore supérieures, les chaînes se recouvrent et établissent des interactions.

3.2.4 Interactions entre chaînes

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

Interactions de Van der Waals

Ce sont les plus faibles, on distingue :

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

Liaisons hydrogènes

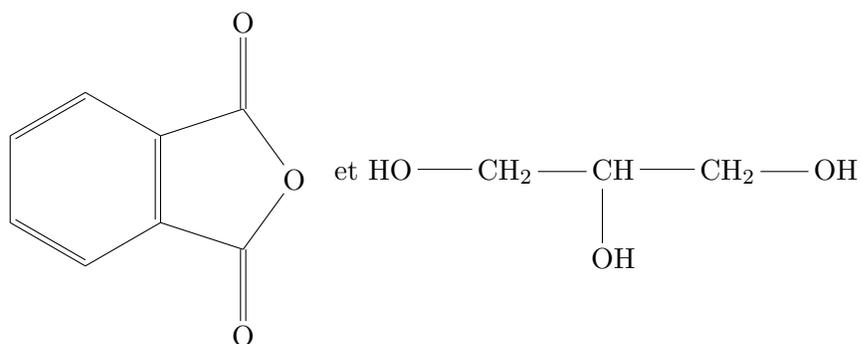
Leur énergie est de 20 à 40 kJ.mol^{-1} . Elles induisent des cohésions particulièrement élevées dans les matériaux polymères qui les contiennent (polyamides, cellulose...)

Réticulation

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

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

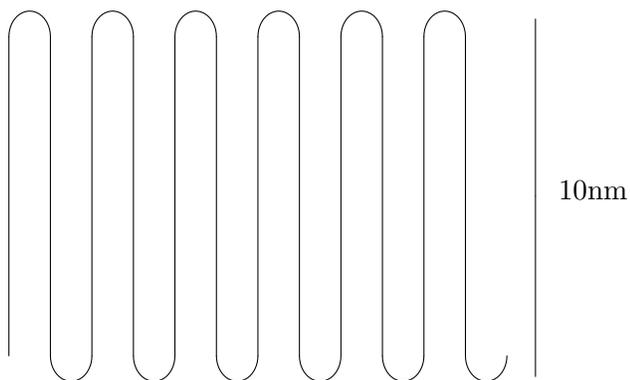
Exemples : Polycondensation d'une molécule difonctionnelle (anhydride phtalique) et d'une molécule trifonctionnelle (propane-1,2,3,-triol) conduisant aux résines glycérophtaliques :



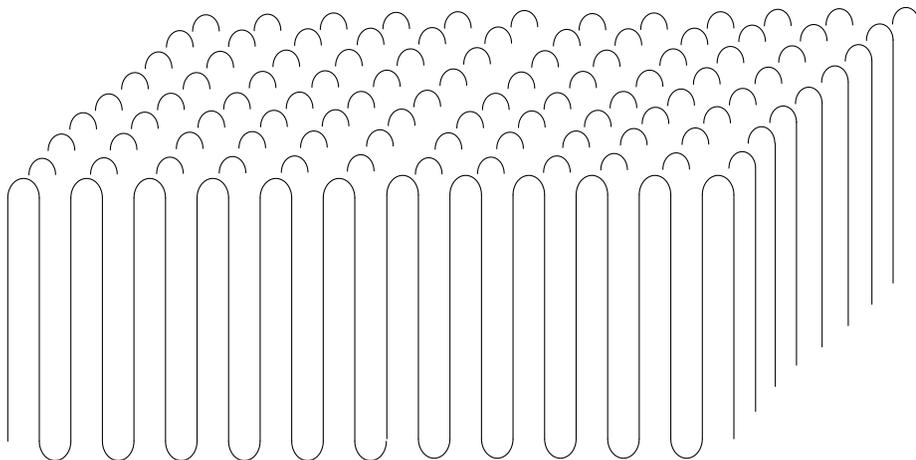
3.2.5 État solide

État semi-cristallin

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



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



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

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

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

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

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

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

- Le polyéthylène branché
- Le polyisoprène

État amorphe (ou état vitreux)

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

Exemples PE, PVC, PS, PMMA atactiques.

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

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

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

Classification des polymères

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

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

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

État caoutchoutique

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

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

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

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

- aux élastomères, leurs propriétés élastiques remarquables (déformation élastique de plusieurs centaines de %). Cette grande capacité de déformation réversible est due à la souplesse des chaînes et à la grande longueur des chaînes entre deux nœuds de réticulation. L'élastomère est dans son *état* caoutchoutique et possède un *comportement* caoutchoutique
- aux polymères thermodurcissables une souplesse et un allongement élastique réduit par rapport aux élastomères. Bien que dans un *état* caoutchoutique (élasticité entropique), les thermodurcissables n'ont pas un *comportement* caoutchoutique (pas la

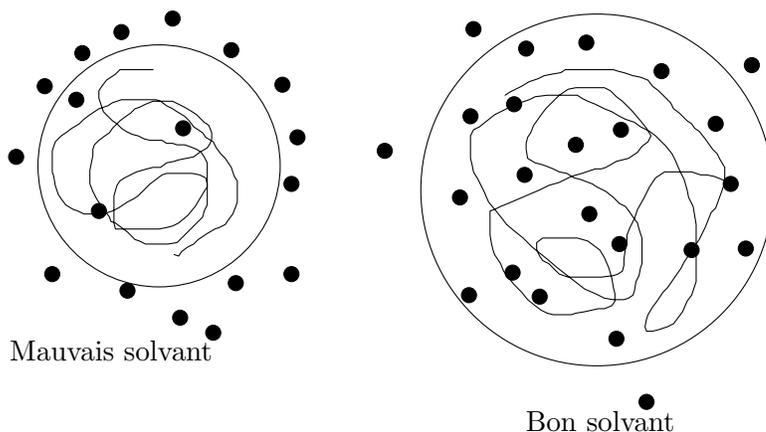
grande élasticité des élastomères)

- aux polymères thermoplastiques amorphes un *état* et un *comportement* caoutchoutique temporaires dus à des nœuds de réticulation physiques. Cet état est temporaire car les nœuds physiques disparaissent au cours du temps lorsque les molécules se désenchevêtrent par reptation et glissent les unes sur les autres. L'état caoutchoutique disparaît pour donner un état fluide (possibilité d'étirage mis en œuvre lors de la fabrication de fibres artificielles)
- aux polymères thermoplastiques semi-cristallins une certaine élasticité à faible contrainte. Les zones cristallines jouent le rôle de nœuds de réticulation

3.3 Interactions solvant-polymère

3.3.1 Conditions de solubilité : gonflement

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



La mesure du gonflement d'une masse fixée de polymère par ajout de solvant permet d'estimer la compatibilité solvant-polymère. Les polymères fortement réticulés (= thermo-

durcissables) ont une solubilité quasi-nulle dans tous les solvants.

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

Dans un milieu dilué idéal, on peut considérer que les chaînes sont isolées et qu'elles ne sont en contact qu'avec des molécules de solvant. En d'autres termes, ces chaînes compactent s'excluent mutuellement du volume qu'elles occupent et ce rejet de tout autre chaîne d'un certain volume dit exclu a pour origine des interactions à longues distances d'ordre stérique. L'introduction d'un bon solvant engendre des interactions à longue distance qui vont concerner des unités d'une même chaîne, non immédiatement voisines. Ces interactions proviennent du fait que chacune de ces unités tend à maximaliser sa solvataion, dont rend compte d'ailleurs la notion de volume exclu. Cela a pour conséquence de gonfler la chaîne. Les solutions de polymères font l'objet de nombreuses applications (peintures, vernis, huiles de lubrification de moteurs...) dans lesquelles leurs propriétés particulières (en particulier la viscosité élevée) sont mises à profit

3.3.2 Conséquences, applications

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

Leçon de chimie n° 4

Chimie durable



Bibliographie

- *La chimie d'une planète durable*, Sarrade, Pommier
- *Quelles sont les ressources de la chimie verte?*, Sarrade, Pommier
- *Les cours de Paul Arnaud : Chimie organique (p.551)*, Jamart, Dunod
- *Physique Chimie TS*, Bordas, p. 456
- *Physique Chimie TS*, Hachette, p. 438
- *Physique Chimie TS*, Hatier, p. 428
- *Physique Chimie TS*, Nathan, p. 432

Introduction :

L'image de la chimie s'est peu à peu dégradée dans l'opinion publique. Les catastrophes aux retombées humaines et écologiques non négligeables, en sont pour une grande part responsable. Pour mémoire citons :

- La thalidomide (médicament aux conséquences désastreuses sur l'embryon).
- le DDT (insecticide surpuissant, ayant permis la lutte contre le paludisme mais polluant organique persistant).
- les catastrophes industrielles de Seveso (Italie, 1976), Bhopal (Inde, 1984) et plus récemment Toulouse (France, 2001). Il est donc grand temps pour la chimie d'adopter une démarche de réhabilitation, ce à quoi elle s'emploie avec la "Chimie Verte".

4.1 Vers une chimie plus responsable : la chimie verte

La chimie verte a pour but de limiter l'impact négatif de la chimie sur l'environnement et l'homme, en concevant des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses.

4.1.1 Les douze principes de la chimie verte

1. Prévention : prévenir et limiter la production des déchets plutôt que d'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.
2. L'économie d'atomes : conception de réactions chimiques dans lesquelles l'incorporation des atomes de départ est optimisée.
3. Synthèses chimiques moins nocives : lorsque c'est possible, utiliser et créer des substances chimiques faiblement ou non toxiques pour la santé humaine et l'environnement.
4. Conception de produits chimiques et de composés chimiques moins toxiques et plus sûrs.
5. Suppression ou réduction de substances auxiliaires telles que les solvants, les agents de séparation ; sélectionner des solvants plus sûrs.
6. Amélioration du rendement énergétique : amélioration du bilan énergétique par la mise au point de méthodes de synthèse dans des conditions de température et de pression ambiantes.
7. Utilisation de matières premières renouvelables en substitution des ressources fossiles (charbon, pétrole...).
8. Réduction du nombre et de la quantité de produits dérivés.
9. Utilisation de procédés catalytiques (accélérer une réaction chimique en abaissant sa barrière énergétique).
10. Conception de substances à dégradation finale non persistante : utilisation et conception de produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation.
11. Analyse en temps réel de la pollution : les méthodologies analytiques sont développées pour permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant l'apparition de substances dangereuses.
12. Développement d'une chimie plus sécuritaire : minimiser les risques d'accidents chimiques, les incendies, les explosions....

4.1.2 Evaluation de l'efficacité d'un procédé de synthèse

L'efficacité d'un procédé de synthèse est généralement évaluée par le rendement chimique, sans tenir compte de la quantité de sous-produits formés.

Dans l'optique d'une réduction de la pollution à la source, la chimie verte propose une évolution du concept d'efficacité en prenant en compte la minimisation de la quantité de déchets.

L'économie des atomes EA

L'indicateur de l'efficacité d'un procédé peut être défini par son utilisation atomique (UA) ou économie d'atomes (EA)

Soit une réaction représentée par $aA + bB = pP + qQ$

L'économie d'atomes est définie comme le rapport de la masse de produit (P) sur la somme des masses des réactifs engagés dans la réaction.

$$EA = \frac{m_P}{m_A + m_B} \times 100 = \frac{pM(P)}{aM(A) + bM(B)} \times 100$$

L'économie d'atome permet de réaliser, à moindre coût énergétique et environnemental, l'incorporation de groupes d'atomes caractéristiques dans les produits recherchés.

Pour maximiser le nombre d'atomes de réactifs intégrés aux produits recherchés, il convient de minimiser le nombre de sous-produits indésirables. Ainsi, selon leur type, on privilégiera certaines réactions.

Facteur environnemental molaire EM

Le facteur environnemental molaire (EM) est une autre façon de chiffrer l'efficacité environnementale d'une réaction en s'intéressant aux déchets produits.

C'est le rapport théorique de la masse des "déchets" sur la masse du produit désiré, engagés dans la réaction.

Soit, comme précédemment, une réaction représentée par : $aA + bB = pP + qQ$

$$EM = \frac{m_Q}{m_P} \times 100 = \frac{m_A + m_B - m_P}{m_P} \times 100 = \frac{qM(Q)}{pM(P)} \times 100 = \frac{aM(A) + bM(B) - pM(P)}{pM(P)} \times 100$$

L'économie d'énergie

L'emploi d'un catalyseur accélère la réaction et améliore son rendement en l'orientant vers un produit spécifique. Il diminue l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction.

Le méthacrylate de méthyle peut être synthétisé selon deux voies : l'une en plusieurs étapes, l'autre utilisant la catalyse hétérogène. La seconde permet une économie d'énergie et d'atome notable.

Les biocatalyseurs présentent un intérêt supplémentaire du fait de leurs conditions d'utilisation particulièrement douces, car ils nécessitent, à température ambiante, un pH neutre et un milieu aqueux.

La chimie douce propose des voies de synthèse économes en énergie, se réalisant dans des conditions proches des conditions naturelles de température et de pression.

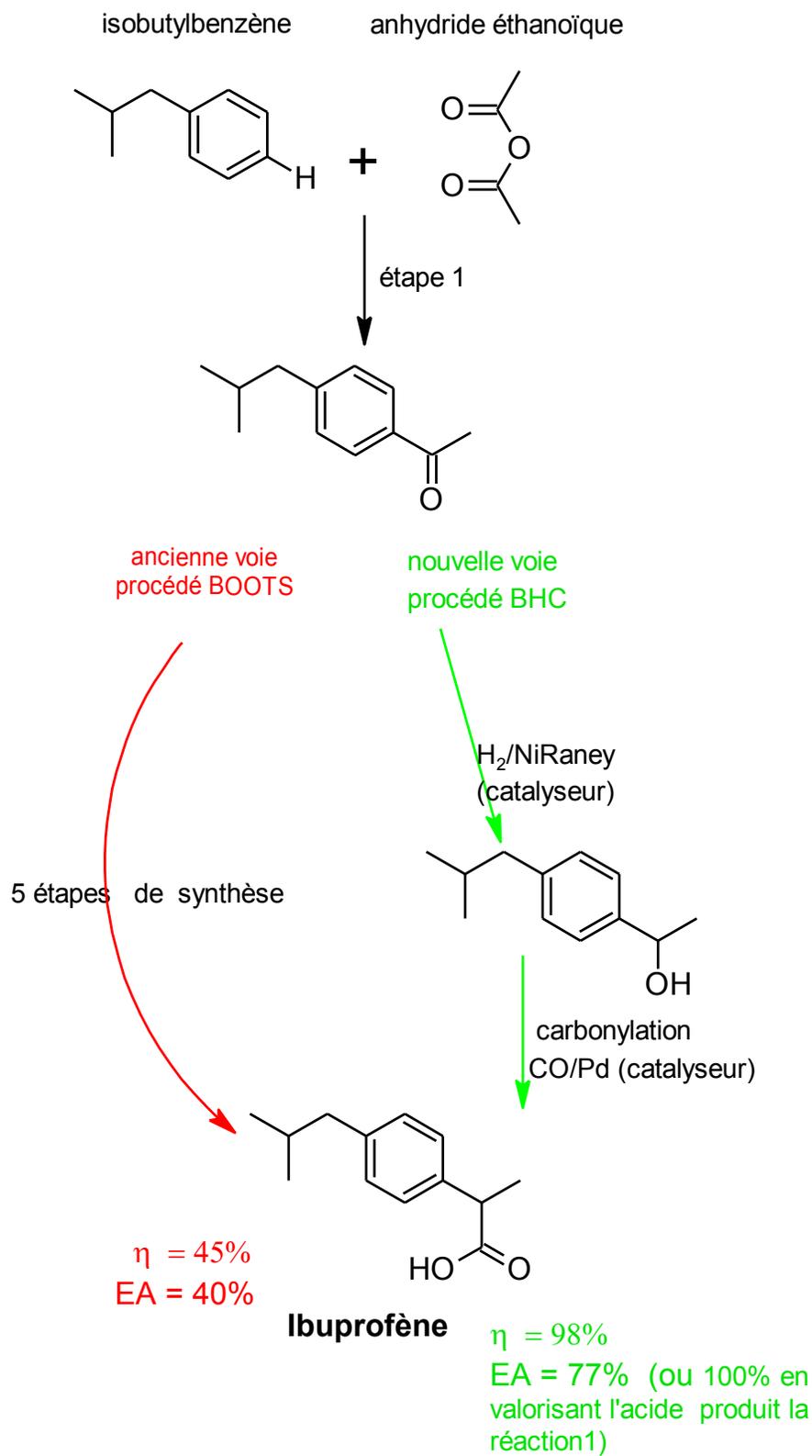
Exemple :

Le procédé "sol-gel", inspiré du vivant, produit du verre par un procédé original qui consiste en une polymérisation en solution aqueuse, à une température comprise entre 20 °C et 150 °C, ce qui constitue une économie d'énergie considérable (la température de fusion du verre est de l'ordre de 1500 °C) .

Application à la synthèse de l'ibuprofène

L'ibuprofène est un analgésique et un anti-inflammatoire au même titre que l'aspirine. La molécule a été découverte par la société Boots dans les années 1960 et cette société a breveté une synthèse qui a longtemps été la méthode de choix pour la production industrielle. Cette synthèse a permis de produire annuellement des milliers de tonnes d'ibuprofène mais elle s'est accompagnée de la formation d'une quantité encore plus importante de sous-produits non utilisés et non recyclés qu'il a fallu détruire ou retraiter. Dans les années 1990, la société BHC a mis au point un procédé vert, c'est à dire reposant sur les principes de la chimie verte : une chimie qui réduit la pollution à la source et qui est plus respectueuse de l'environnement. La nouvelle voie de synthèse est beaucoup plus efficace que la voie traditionnelle : la quantité de sous-produit est considérablement réduite, de plus l'unique sous-produit formé est valorisé. On présente ici les deux procédés et compare leur efficacité.

Deux voies de synthèse de l'Ibuprofène



Le gain offert par le procédé vert sur le procédé Boots est considérable. Il faut de plus noter que le sous-produit obtenu au cours de l'étape 1, qui est le seul sous-produit, est l'acide éthanoïque. Il est séparé du mélange réactionnel et purifié : l'unité de production d'ibuprofène est dans la pratique couplée à une unité de production d'acide éthanoïque. L'utilisation atomique peut donc être considérée comme égale à 100 %.

Le procédé vert permet dans ce cas particulier de réduire la quantité de déchets à retraiter à zéro. Il offre aussi d'autres avantages. Comme il ne fait appel qu'à trois étapes contre six pour le procédé traditionnel, le débit de la chaîne de synthèse est plus important, ce qui peut se traduire en avantage économique pour le fabricant.

Il est capital de remarquer que le procédé vert n'est pas seulement un procédé moins polluant, il permet également au fabricant de réduire ses dépenses grâce à :

- la diminution de la quantité de déchets (donc des frais de retraitement).
- la diminution du nombre d'étapes qui entraîne d'une part une réduction des coûts de séparation et de purification, et d'autre part une augmentation de la capacité de production puisque la synthèse prend désormais moins de temps.

Les procédés verts sont donc conçus pour être à la fois respectueux de l'environnement et économiquement viables. En effet, la rentabilité du procédé est un prérequis indispensable dans le monde industriel.

4.1.3 Choisir le solvant

Sélectionner les solvants les moins nocifs et en réduire les quantités permet de diminuer leur impact sur les opérateurs et sur l'environnement.

Lors d'une synthèse dite "monotope", un réactif subit plusieurs réactions dans un même milieu réactionnel, ce qui évite les processus de séparation et de purification, coûteux en solvants organiques. Pour les mêmes raisons, la chimie industrielle développe l'usage de solvants facilement séparables comme les fluides supercritiques, aux propriétés intermédiaires entre celles des gaz et des liquides, de solvants non volatils, comme les liquides ioniques, ou de solvants verts, constitués d'un cation organique et d'un anion minéral.

- Synthèse monotope : synthèse mettant en jeu plusieurs réactions successives dans un seul milieu réactionnel (pas de séparations ni purifications).
- Supercritique : état de la matière ni liquide ni gazeux (se produit à P et T élevées).

4.2 Vers une chimie durable

4.2.1 Utiliser les agroressources

Les biomolécules sont extraites de ressources renouvelables comme les productions agricoles et, de façon générale, les végétaux, qui constituent les agro ressources.

Issues de la biomasse, les biomolécules sont utilisées dans les domaines énergétiques (bio-diesel, biogaz...) et non énergétiques (synthèse de polymères, solvants, chimie fine...)

Les biomolécules (acides-aminés, lipides, glucides, protéines...) se substituent aux molécules organiques issues de la pétrochimie dans nombre de produits de consommation courante (détergents, peinture, carburants, plastiques...) et permettent l'obtention de nombreuses molécules précurseurs de synthèses organiques.

Il ne faut cependant pas perdre de vue que le rôle premier de l'agriculture est de nourrir l'humanité.

Exemple :

L'acide lactique, obtenu par fermentation de sucre ou d'amidon, peut être polymérisé en acide polylactique (PLA). Le PLA est un biopolymère biodégradable, principalement utilisé dans l'emballage alimentaire et le textile.

Quelle synthèse est la plus intéressante ?

Les biomolécules présentent un avantage non négligeable : leur dégradation ne contribue pas à l'augmentation de l'effet de serre.

Le CO₂ rejeté dans l'atmosphère correspond à celui capté lors de la photosynthèse au sein d'un végétal.

4.2.2 Valoriser le dioxyde de carbone

Pour ces mêmes raisons, on cherche à valoriser le dioxyde de carbone, principal gaz à effet de serre émis par l'Homme. Outre son captage et son stockage, son recyclage réduit d'autant son impact environnemental.

Le CO₂ peut ainsi être directement utilisé comme solvant, fluide réfrigérant, transformé en produits de base de la synthèse chimique, ou encore en biocarburant par l'intermédiaire de la photosynthèse.

Exemple :

La synthèse d'un polycarbonate (PC), matière plastique difficilement inflammable à partir de CO_2 peut remplacer la réaction classique où interviennent le phosgène COCl_2 , gaz toxique et corrosif ainsi que le bisphénol A.

Toutefois, ces transformations nécessitent encore le plus souvent des dépenses énergétiques importantes pour un rendement relativement faible et mettent en jeu des réactifs toxiques.

4.2.3 Economiser la matière en la recyclant

La minimisation et le recyclage des réactifs non consommés et des sous-produits indésirables sont des axes essentiels de la chimie durable.

Exemple :

La synthèse de l'acide adipique, précurseur du nylon (6,6), s'accompagne de la formation de protoxyde d'azote N_2O , gaz à effet de serre. Son recyclage conduit à la production d'un intermédiaire de cette synthèse, l'acide nitrique HNO_3 .

La régénération par distillation des solvants toxiques et volatils usagés ou leur valorisation énergétique participent à cette chimie durable.

Synthèses inorganiques



Bibliographie

- *Chimie inorganique*, Housecroft, de Boeck
- *Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre*, Girard, de Boeck
- *Montages de chimie inorganique et générale*, Brénon-Audat, Dunod
- *Chimie inorganique expérimentale*, Artero, Hermann
- *100 manipulations de chimie organique et inorganique*, Mesplède
- *Tout-en-un, Chimie MPSI*, Dunod
- *Une expérience facile à préparer*, BUP 765

Introduction :

La chimie inorganique (dénomination d'origine anglo-saxonne), également appelée chimie minérale, est la branche la plus ancienne de la chimie. Elle comporte l'étude des divers corps simples existant dans la nature ou obtenus artificiellement et celle des composés qu'ils engendrent en réagissant les uns sur les autres, à l'exception des combinaisons avec le carbone qui sont étudiées à part et font l'objet de la chimie organique. Cependant quelques composés simples du carbone (certains oxydes de carbone, les carbonates, bicarbonates et cyanures ioniques, les carbures, excepté les hydrocarbures) sont classés parmi les composés inorganiques. Une étude particulière est celle des propriétés et de la synthèse des composés inorganiques artificiels, laquelle inclut les composés organométalliques. Ce domaine couvre tous les composés chimiques à l'exception des myriades de composés organiques

qui sont basés sur un squelette carboné et comportent habituellement des liaisons C-H. À l'origine basée sur des arguments historiques, cette distinction est de nos jours loin d'être absolue, et de nombreux recouvrements existent en particulier dans le domaine de la chimie organométallique. La chimie inorganique est un domaine de recherche actif actuellement et possède des applications dans la plupart des aspects de l'industrie chimique, en particulier en catalyse, science des matériaux, pigments, surfactants, chimie médicinale, carburants, chimie de l'environnement et agriculture. On se propose dans cette leçon d'étudier différentes synthèses de composés inorganiques essentiellement à travers les réactions de complexation.

5.1 Les complexes

5.1.1 Définition

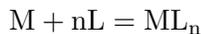
En chimie, plus particulièrement en chimie inorganique, un complexe est un édifice polyatomique constitué d'une ou de plusieurs entités indépendantes (ions ou molécules), en interaction. L'étude des complexes trouve plusieurs applications en catalyse, en chimie organométallique et en chimie bioinorganique. Un complexe est souvent constitué d'un cation métallique entouré de plusieurs ligands anioniques ou neutres qui délocalisent une partie de leur densité électronique. Ces complexes sont nommés "composés de coordination" et la chimie de coordination est la science qui les étudie.

Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

5.1.2 Réaction de complexation

Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ.

On peut modéliser les réactions de complexation par une réaction du type :



avec :

- M : Cation métallique (ex : Fe³⁺)
- L : Ligand (ex : Molécule avec un atome possédant un doublé non liant, un anion)
- ML_n : L'ion complexe

Constante globale de formation et de dissociation d'un complexe :

On appelle constante globale de formation d'un ion complexe, notée β_n , la constante de la réaction de complexation donnée par la relation de Guldberg et Waage :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

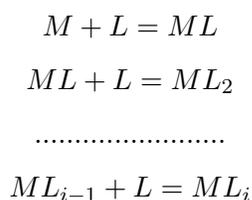
Respectivement, la constante de dissociation d'un ion complexe, notée K_d , est la constante de la réaction de dissociation donnée par la relation de Guldberg et Waage :

$$K_d = \frac{1}{\beta_n}$$

Quand on procède à la création d'un ion complexe en de multiple étape, on remarque que la constante de réaction final est égale au produit des constantes des réactions intermédiaire.

Constantes de formation successives et constantes de dissociation successives :

Soit une solution contenant l'atome (ou ion) central métallique. On ajoute progressivement le ligand L. Il se forme successivement les complexes ML, ML₁ etc... :



Pour chaque étape, on définit la constante d'équilibre suivante :

$$K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}$$

On peut aussi définir :

$$K_{di} = \frac{[ML_{i-1}][L]}{[ML_i]}$$

On a les relations suivantes simples entre les différentes constantes d'équilibre introduite :

$$K_f = \prod K_{fi} \quad \text{et} \quad pK_f = \sum pK_{fi}$$

$$K_d = \prod K_{di} \quad \text{et} \quad pK_d = \sum pK_{di}$$

Diagramme de prédominance :

Soit une solution contenant l'atome (ou ion) central métallique. On ajout progressivement le ligand L. Il se forme successivement les complexes ML, ML₁ etc. On s'intéresse à la formation du complexe ML_i suivant ML_{i-1} + L = ML_i

$$\text{On a } K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}.$$

On prend log de chaque côté, en notant comme d'habitude $pL = -\log L$, on arrive à :

$$pL = pK_{di} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

On notera l'analogie avec la relation de Henderson-Hasselbalch pour les équilibres acido-basiques. En raisonnant sur la relation précédente, on a :

$$\text{si } pL = pK_{di} \text{ alors } [ML_i] = [ML_{i-1}]$$

$$\text{si } pL > pK_{di} \text{ alors } [ML_i] < [ML_{i-1}] \text{ et } ML_{i-1} \text{ est l'espèce prédominante}$$

$$\text{si } pL < pK_{di} \text{ alors } [ML_i] > [ML_{i-1}] \text{ et } ML_i \text{ est l'espèce prédominante}$$

On représente ces résultats sur un diagramme de prédominance.

Dans un diagramme de prédominance, plus pL augmente, plus L diminue et moins l'ion métallique est complexé. Le domaine de prédominance du cation métallique correspond aux valeurs les plus élevées de pL.

L'effet chélate stabilise thermodynamiquement les complexes soit par le biais de la variation d'entropie et d'enthalpie.

Enthalpie : liée à la répulsion des ligands

Entropie : liée au désordre de la réaction avec le ligand, le désordre augmente (2 molécules libérées contre 1 substituée).

Un ligand chélatant agit comme une pince : si une extrémité se décoordine, l'autre extrémité la maintient proche du métal. La recoordination est alors favorisée. Le complexe formé avec le ligand polydentate se dissocie donc moins que son homologue. En général, on utilise l'effet chélate pour préformer les ligands dans une position idéale pour former des macrocycles. On parle alors d'effet template.

5.2 Synthèse d'un complexe

Synthèse de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$: Brénon Audat, Chimie Inorganique et générale (34 thèmes et 70 expériences), 2ème édition, DUNOD

5.2.1 Principe

Manipulation :

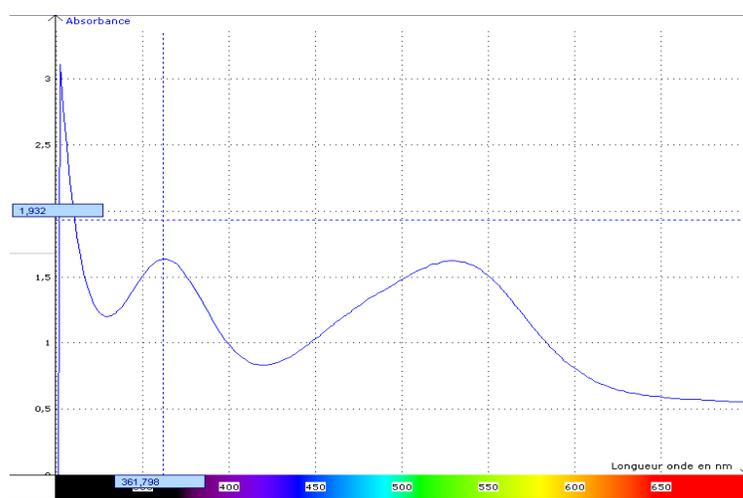
1. Dans un bécher de 300 mL, mélanger 12,5 ml d'ammoniaque concentré et 12,5 g de chlorure d'ammonium.
2. Dans 5 mL d'eau, dissoudre 4 g de chlorure de cobalt (II) hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
3. Ajouter la solution de cobalt (II) dans le bécher de 300 mL
4. A l'aide d'une pipette, verser goutte à goutte 5,0 mL d'eau oxygéné à 15 %.
5. Placer le bécher sur une plaque chauffante munie d'un agitateur. Chauffer vers 60 °C pendant 15 à 30 minutes.



6. Ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique à 3 mol.L-1 et chauffer le mélange pendant 10 minutes sans dépasser 60 °C.
(Objectifs : Eliminer NH_3 en NH_4^+)
7. S'assurer d'obtenir $[\text{CuCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ au lieu de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ou $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$
8. Refroidir, essorer le solide, puis laver le à l'eau froide et à l'acétone.



5.2.2 Spectrophotométrie UV



5.3 Intérêt des complexes

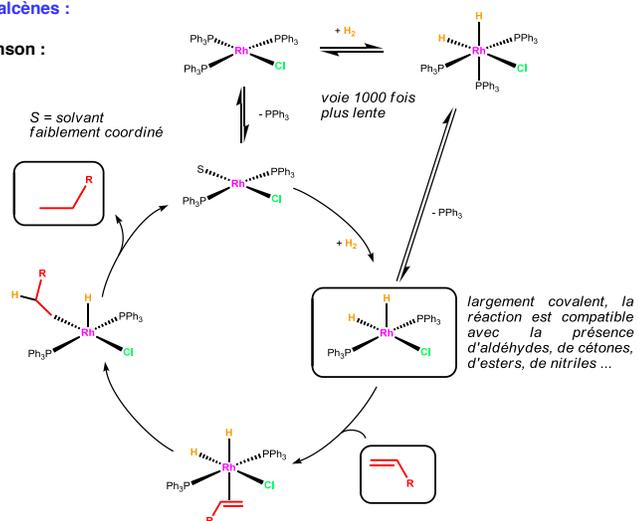
5.3.1 Un bon catalyseur

Les complexes sont de bons catalyseurs. Cela vient du rapprochement géométrique déterminé par des ligands lors de l'établissement d'un complexe.

Un nombre limité de réactions connues permet de décrire un très grand nombre de cycles catalytiques faisant intervenir un complexe. La connaissance de ces étapes simples permet de décrire la plupart des cycles à l'aide d'un vocabulaire commun.

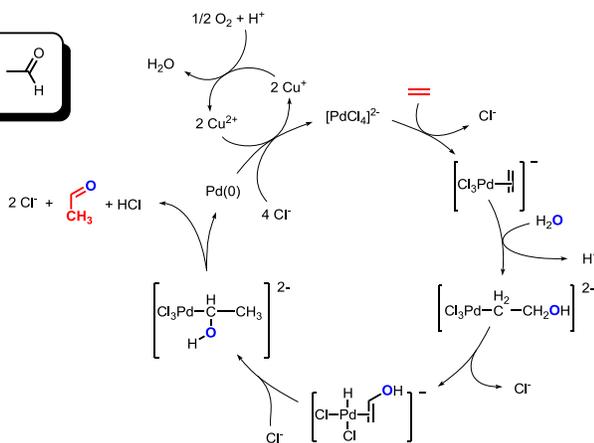
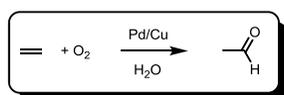
5.3.2 Procédé Wilkinson

Hydrogénation des alcènes :

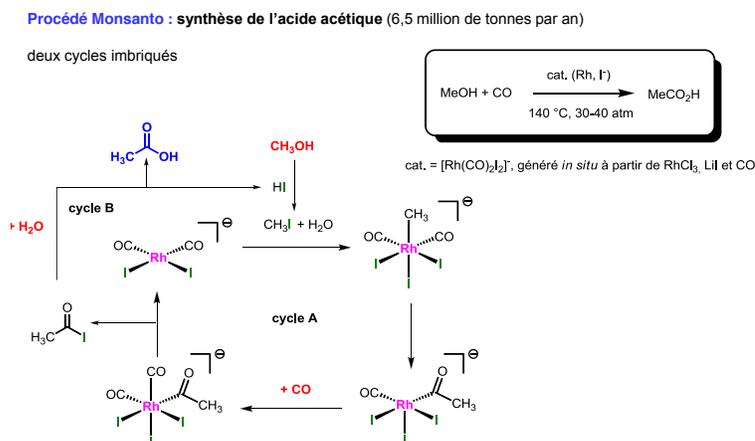
Catalyseur de Wilkinson :
 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 

5.3.3 Procédé Wacker

Procédé Wacker : synthèse de l'acétaldéhyde (utilisé en synthèse organique, dans l'industrie des matières plastiques, des parfums et des colorants, comme agent de préservation alimentaire et comme agent de saveur.



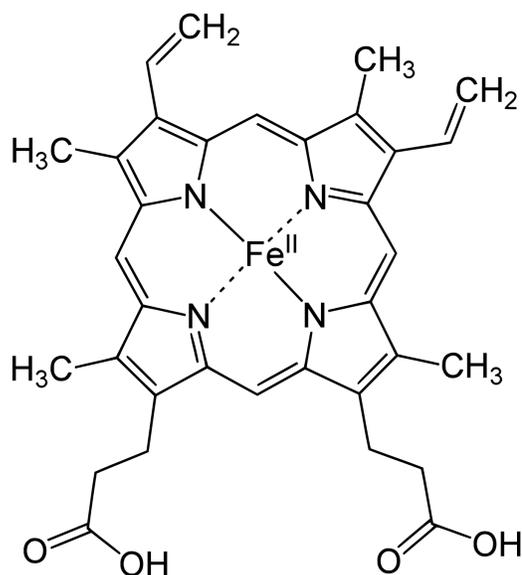
5.3.4 Procédé Monsanto



5.3.5 Un exemple en biochimie : l'hémoglobine

L'hémoglobine possède une structure quaternaire caractéristique de nombreuses protéines à sous-unités globulaires. La plupart de ses résidus d'acides aminés sont engagés dans des hélices α reliées entre elles par des segments non hélicoïdaux. Les sections hélicoïdales sont stabilisées par des liaisons hydrogène qui confèrent à la protéine sa structure tridimensionnelle caractéristique, appelée repliement globine car on le retrouve également dans d'autres globines à groupe prosthétique hémique telles que la myoglobine. Ce repliement caractéristique présente une cavité dans laquelle est étroitement insérée une molécule d'hème constituant le groupe prosthétique de la protéine. L'hémoglobine contient donc une molécule d'hème par sous-unité.

L'hème est constitué d'un cation de fer(II) coordonné à quatre atomes d'azote d'une porphyrine, un tétrapyrrole dont la molécule est plane. Ce cation Fe^{2+} est également lié par covalence au résidu d'histidine F8 de la globine dans laquelle l'hème est inséré ; ce résidu, appelé histidine proximale, est situé sous le plan de l'hème, et tire Fe^{2+} hors de ce plan. Fe^{2+} peut également se lier de manière réversible par une liaison covalente de coordination à une molécule d'oxygène O_2 au-dessus du plan de l'hème, à l'opposé de l'histidine proximale, ce qui complète la géométrie de coordination octaédrique à six ligands du cation de fer(II) ; en l'absence d'oxygène, ce site est occupé par une molécule d'eau très faiblement liée. Le cation de fer peut être à l'état d'oxydation +2 ou +3 : dans ce dernier cas, on a affaire à de la méthémoglobine, qui se lie à l'oxygène de manière moins réversible que l'hémoglobine, et avec une affinité inférieure. En effet, lorsqu'elle se lie à l'hème ferreux, la molécule d'oxygène O_2 est réduite en ion superoxyde tandis que le cation Fe^{2+} est oxydé



en Fe^{3+} , mécanisme qui s'inverse lors de la libération de l'oxygène ; la liaison de l'oxygène à l'hème ferrique est essentiellement irréversible et tend à bloquer la protéine en forme R, ce qui empêche la libération de l'oxygène et inhibe sa fonctionnalité de transporteur d'oxygène. La cytochrome b5 réductase, ou méthémoglobine réductase, est l'enzyme qui assure la réduction de la méthémoglobine en hémoglobine fonctionnelle par réduction du cation Fe^{3+} en Fe^{2+} , ce qui en fait une enzyme essentielle au maintien des propriétés du sang.

Conclusion :

On a vu comment synthétiser et analyser des molécules inorganiques en prenant l'exemple des complexes. Les complexes peuvent intervenir en tant que réactif aussi bien qu'en tant que catalyseur. Ainsi, ils sont de bons catalyseurs ce qui les rend particulièrement attrayant, en particulier dans le domaine industriel au sein duquel le facteur temps est déterminant dans le choix d'un processus de synthèse. Le procédé Monsanto permet de produire l'acide acétique à l'échelle de la tonne et le procédé de Ziegler-Natta est également utilisé pour produire des polymères à grande échelle. En outre, bien qu'inorganiques, les complexes interviennent dans les organismes vivants.

Stratégies et sélectivités en synthèse organique



Bibliographie

- *Chimie organique*, Grécias, Tec et Doc
- *Physique Chimie T S*, Hachette, P. 488
- *Physique Chimie TS*, Bordas, p. 490
- *Physique Chimie TS*, Hatier, p. 501
- *Physique Chimie TS*, Bordas, p.394
- *Physique Chimie TS*, Belin, p. 290

6.1 Stratégie de synthèse

6.1.1 Optimisation d'une synthèse

Pour optimiser une synthèse il faut être attentif au :

Choix des réactifs

Un protocole décrit les espèces chimiques (réactifs, solvant et catalyseur) à introduire et leurs quantités respectives. On peut modifier leurs quantités pour augmenter le rendement, on choisit parfois d'introduire un réactif en excès, si possible le moins cher. Les réactifs peuvent ou non être introduits dans les proportions stœchiométriques.

Choix du solvant**Choix d'un catalyseur qui accélère la réaction****Choix des paramètres expérimentaux**

- la température permet de jouer sur l'état physique des composés et est un facteur cinétique ;
- la durée de réaction, comme compromis entre un temps long qui permet de consommer la totalité des réactifs et une attente raisonnable ;
- le solvant, qui assure la solubilisation des réactifs et qui est souvent un facteur cinétique ;
- le pH, car pour les réactions en solution aqueuse, il peut jouer sur la solubilité des réactifs, être un facteur cinétique ou provoquer des réactions parasites

Choix du montage

Selon les paramètres expérimentaux choisis, l'expérimentateur opte pour le montage à utiliser.

- L'agitation homogénéise les concentrations et la température ; elle aide aussi à solubiliser les réactifs.
- L'ampoule de coulée permet d'ajouter l'un des réactifs progressivement (pour limiter un échauffement nuisible par exemple).
- Le montage à reflux permet d'augmenter la température du milieu sans perte par évaporation. La réaction se déroule alors à la température d'ébullition du solvant et les vapeurs de ce dernier se condensent dans le réfrigérant. Des grains de pierre ponce régulent l'ébullition.

Sécurité

Dans un laboratoire, des règles assurent la sécurité de tous. Elles portent sur :

- la tenue vestimentaire (blouse, lunettes, gants) ;
- les déplacements (ne pas courir, ne pas renverser) ;
- les précautions à prendre selon les risques liés aux réactifs (voir les pictogrammes de sécurité) ;
- la sécurité des montages (température, pression, verrerie bien fixée) ;
- le traitement des déchets (ne pas jeter n'importe quoi à l'évier, utiliser les poubelles adaptées).

Coût de la synthèse à l'impact sur l'environnement

Le coût d'une synthèse s'estime à partir des prix des réactifs et des solvants. En cas de chauffage fort ou prolongé, le coût énergétique occasionné doit être pris en compte.

6.1.2 La synthèse

La réaction

On effectue la réaction avec le montage approprié.

S'il est nécessaire de chauffer le milieu réactionnel, on utilise généralement un montage à reflux (avec un réfrigérant à boules).

Si l'un des réactifs doit être ajouté lentement lors du chauffage, on utilise une ampoule de coulée sur un ballon bicol.

L'isolement

Cette étape a pour but de séparer le produit qu'on cherche à synthétiser, des réactifs n'ayant pas réagi, du catalyseur éventuel, du solvant éventuel, de l'excédent de réactif...

A l'issue de l'étape d'isolement on obtient le produit brut. Pour effectuer un isolement on utilise par exemple :

- une distillation
- un évaporateur rotatif

- une chromatographie sur colonne
- une ampoule à décanter pour une extraction liquide-liquide
- une filtration sous vide avec un Büchner

Ainsi, la plupart des espèces indésirables à l'issue de la synthèse restent dans le solvant d'origine et l'on récupère dans le nouveau solvant le produit désiré de la réaction.

Purification

Elle a pour but l'élimination des impuretés éventuellement présentes dans le produit brut isolé. On utilise principalement deux méthodes de purification :

- La recristallisation pour un solide, basée sur la différence de solubilité dans un solvant approprié, du produit à obtenir et des impuretés.
- La distillation pour un liquide, basée sur la différence des températures d'ébullition du produit à obtenir et des impuretés.

La caractérisation

Cette étape d'analyses permet d'identifier le produit synthétisé mais aussi de contrôler sa pureté. Diverses techniques peuvent être utilisées suivant l'état physique du produit synthétisé afin d'identifier et de contrôler la pureté du produit synthétisé : CCM, spectres IR, spectres RMN du proton, spectres UV-visible, température de fusion, spectrométrie de masse. Chaque technique fournit des informations différentes, souvent complémentaires, pour caractériser le composé.

6.1.3 Le rendement d'une synthèse

C'est le rapport entre la quantité de matière obtenue par la quantité de matière que l'on pourrait obtenir si la réaction était totale. C'est un nombre sans unité que l'on peut mettre sous forme de pourcentage.

$$\eta = \frac{n_{exp}}{n_{max}}$$

Dans le cas d'une synthèse s'effectuant en plusieurs étapes, le rendement total est égal au produit des rendements de chaque étape. Ainsi, si une seule étape a un mauvais rendement, la synthèse aura un mauvais rendement.

6.2 Sélectivité d'une réaction

De nombreuses molécules possèdent plusieurs groupes caractéristiques différents : elles sont dites polyfonctionnelles. Plusieurs de ces groupes sont susceptibles d'être transformés au cours d'une même réaction. L'enjeu est donc de transformer un seul groupe sans modifier les autres.

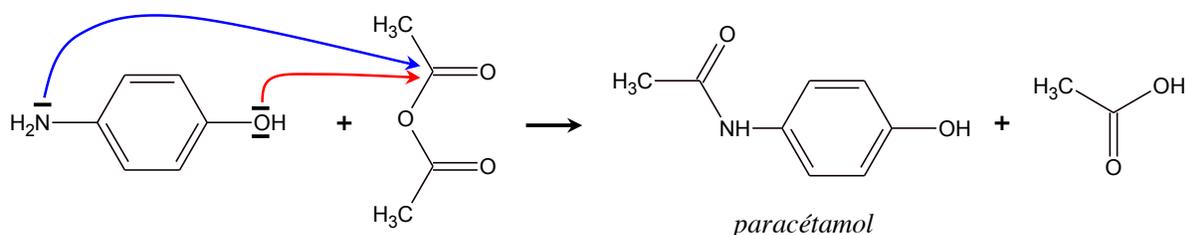
Il existe deux stratégies pour atteindre ce but : l'usage de réactifs chimiosélectifs ou de groupements protecteurs.

6.2.1 Les groupes polyfonctionnels

En synthèse organique on utilise souvent des composés polyfonctionnels. Ainsi, lors d'une réaction chimique, les différentes fonctions d'une même molécule sont susceptibles de réagir.

Pour ne faire réagir qu'une fonction de la molécule polyfonctionnelle, on utilise un réactif chimiosélectif qui réagira préférentiellement avec une des fonctions de la molécule.

Exemple : Synthèse du paracétamol



L'anhydride acétique est chimiosélectif car il réagit préférentiellement avec une des deux fonctions présentes dans le para-aminophénol. Il faut déterminer le bon mécanisme réactionnel ... (flèche rouge ou bleue ?)

Pour cela :

- On repère les sites accepteurs d'électrons dans la molécule d'anhydride acétique.

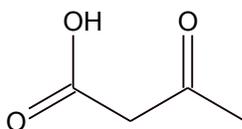
Sites donneurs : doublets non liants des atomes d'oxygène (excès d'électrons)

Sites accepteurs : atomes de carbone sur liaison C=O (C car plus faible électronégativité)

- Au vu du produit obtenu, on trouve la fonction du para-aminophénol privilégiée par l'anhydride acétique. Le groupe amino qui attaque l'atome de carbone de la liaison C=O.

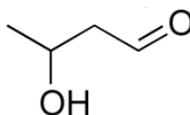
Exemple : Synthèse de l'acide 3-oxo-butanoïque

Lorsqu'on fait réagir du permanganate de potassium sur du 3-hydroxybutanal on obtient la molécule suivante :



On veut savoir si le permanganate de potassium est chimiosélectif.

Pour cela, on trouve la formule topologique du deuxième réactif, le 3-hydroxybutanal.



On identifie la présence (ou non) de groupes fonctionnels. Groupes hydroxyle et carbonyle.

On regarde si les deux groupes ont réagi. Ici, c'est le cas. Donc le permanganate n'est pas chimiosélectif.

Définition : une réaction est sélective lorsque, parmi plusieurs fonctions d'une même molécule, l'une d'elle réagit préférentiellement avec le réactif considéré.

Ce réactif est alors dit chimiosélectif.

Le choix du réactif ne détermine cependant pas toujours la sélectivité ou la non-sélectivité d'une réaction. En effet les conditions expérimentales peuvent aussi intervenir.

Exemple : réaction de la soude avec l'aspirine

- A température ambiante seule la fonction ester (groupe carboxyle) réagit.
- Lors d'un chauffage à reflux avec de la soude en excès les 2 fonctions réagissent.

6.2.2 Protection et déprotection de fonction

Nécessité de protection

Lors de certaines synthèses au cours desquelles on ne peut recourir à une réaction sélective, il est alors nécessaire, pour empêcher un groupe fonctionnel de réagir, de protéger ce groupe fonctionnel.

Cette protection consiste à transformer temporairement ce groupe fonctionnel en un autre groupe fonctionnel ne réagissant pas, appelé groupe protecteur.

Le composé servant à créer le groupe protecteur doit :

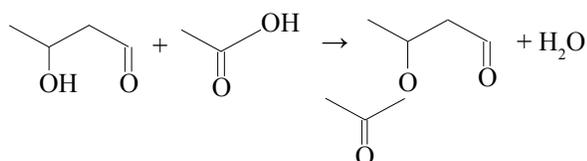
- réagir sélectivement avec la fonction à protéger
- être stable lors des réactions suivantes
- pouvoir être enlevé (clivé) facilement une fois la réaction terminée
- être tel que les étapes de protection et de déprotection aient un très bon rendement (2 étapes supplémentaires)

Exemple : oxydation d'un groupe carbonyle

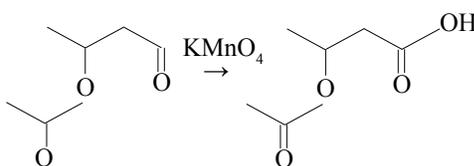
Supposons que l'on veuille oxyder le groupe carbonyle $-C(O)-$ du 3-hydroxybutanal en groupe carboxyle $-COOH$ sans oxyder le groupe hydroxyle $-OH$, et que l'on ne dispose pas de réactif chimiosélectif comme les ions argent.

La stratégie de protection de fonctions comportera les 3 étapes suivantes :

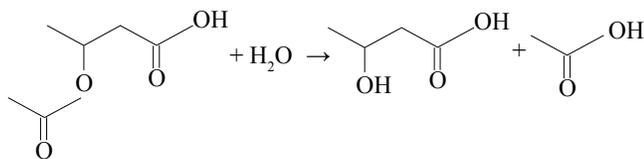
- Protection du groupe hydroxyle $-OH$ par estérification :



- Oxydation du groupe carbonyle $-C(O)-$ en groupe carboxyle $COOH$:



- Déprotection du groupe hydroxyle par hydrolyse de l'ester :



Remarque : la protection et la déprotection constituent une réaction réversible : estérification / hydrolyse de l'ester.

Il existe deux méthodes pour transformer sélectivement un groupe caractéristique d'une espèce polyfonctionnelle :

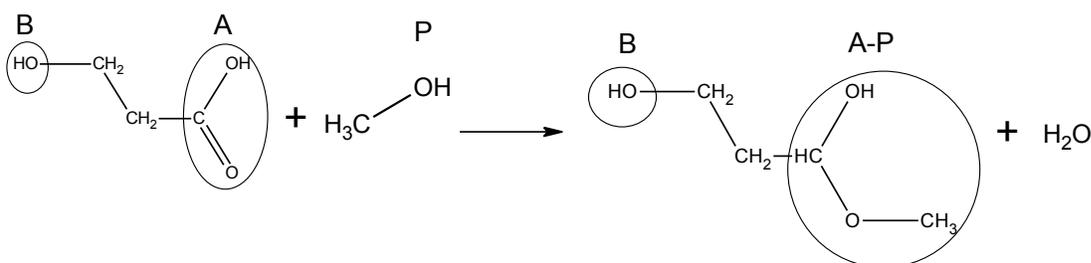
- Voie directe : on utilise un réactif chimiosélectif capable de transformer sélectivement le groupe caractéristique B en C sans modifier le groupe caractéristique A.
- Voie indirecte : si le réactif qui permet de transformer B en C n'est pas chimiosélectif et transforme également le groupe caractéristique A, alors on doit procéder préalablement à la protection du groupe A.

La protection d'un groupe caractéristique est l'une des étapes d'une stratégie de synthèse d'une espèce polyfonctionnelle. Elle permet à un groupe caractéristique d'être préservé lors d'une synthèse utilisant un réactif non chimiosélectif.

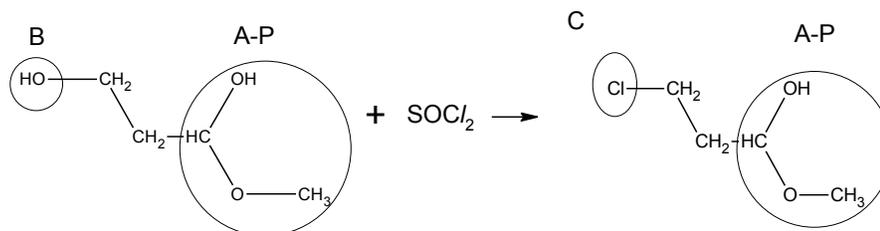
Stratégie en trois étapes

Pour obtenir la produit attendu, on doit d'abord effectuer la protection du groupe caractéristique A. Cette voie indirecte se fait en trois étapes :

- Protection du groupe A



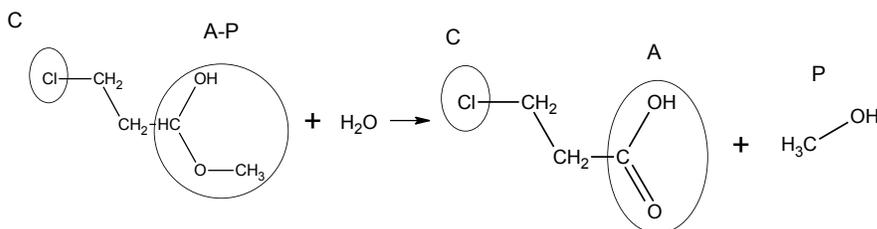
- Transformation du groupe B en groupe C



Un réactif chimiosélectif noté P transforme sélectivement le groupe A. Le nouveau groupe A-P est appelé groupe protégé, il s'agit d'un groupe d'atomes qui peuvent contenir plusieurs groupes caractéristiques.

Le nouveau groupe A-P est inerte vis-à-vis de SOCl_2 , alors que le groupe caractéristique A ne l'est pas.

- Déprotection du groupe A-P



Le groupe A se retrouve à la fin des trois étapes.

Pour obtenir le groupe attendu, porteur des groupes caractéristiques C et A, il faut déprotéger le groupe A-P en utilisant un réactif chimiosélectif ne modifiant pas le groupe C.

Remarques : cette stratégie permet de contourner le problème de la non-chimiosélectivité d'un réactif vis-à-vis de deux groupes caractéristiques. Cependant pour qu'elle soit efficace :

- Chacune des étapes doit se faire avec un bon rendement.
- Chacune des étapes doit être sélective.
- Cette stratégie présente des inconvénients : Le rendement global de la synthèse est en général plus petit comparé à l'utilisation des réactifs chimiosélectifs. En outre, un grand nombre d'atomes n'apparaissant pas dans le produit final doivent être utilisés, ce qui est contraire aux principes de la chimie durable.

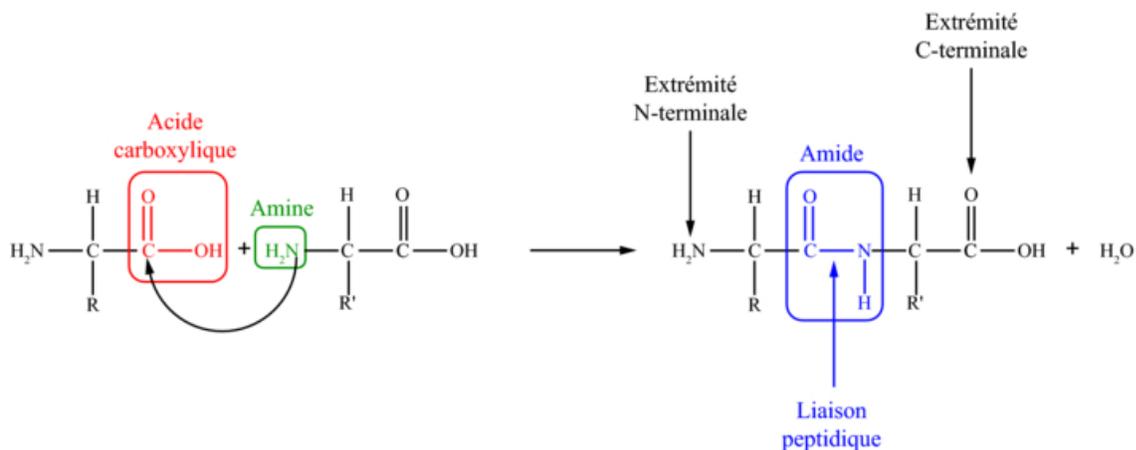
6.3 Exemple : synthèse d'un dipeptide

C'est au début du XX^{ème} siècle qu'Emil Fischer, chimiste allemand (1852 -1919) s'est intéressé à la nature de la liaison peptidique. Il est le premier à avoir synthétisé (en 1901) le premier dipeptide artificiel. Puis il réussira à lier 18 acides α -aminés entre eux en 1907.

Les acides aminés possèdent à la fois la fonction acide carboxylique $-\text{COOH}$ et la fonction amine $-\text{NH}_2$.

On distingue les acides α -aminés, où la fonction acide carboxylique $-\text{COOH}$ et la fonction amine $-\text{NH}_2$ sont portées par le même carbone.

Deux acides α -aminés peuvent réagir entre eux : le groupe carboxyle $-\text{COOH}$ d'un acide α -aminé 1 va former une liaison avec le groupe amino $-\text{NH}_2$ d'un acide α -aminé 2, schématisé par :



La liaison qui se forme est appelée liaison peptidique et il apparaît le groupe caractéristique des amides. Or, chaque acide α -aminé possède un groupe amino et un groupe carboxyle. La réaction entre deux acides aminés conduit donc à la formation de quatre dipeptides distincts. Pour obtenir le dipeptide souhaité, il faut qu'un seul groupe amino (de l'acide α -aminé 1) réagisse avec un seul groupe carboxyle (de l'acide α -aminé 2). Les deux autres groupes (carboxyle de l'acide α -aminé 1 et amino de l'acide α -aminé 2) doivent être au préalable protégés.

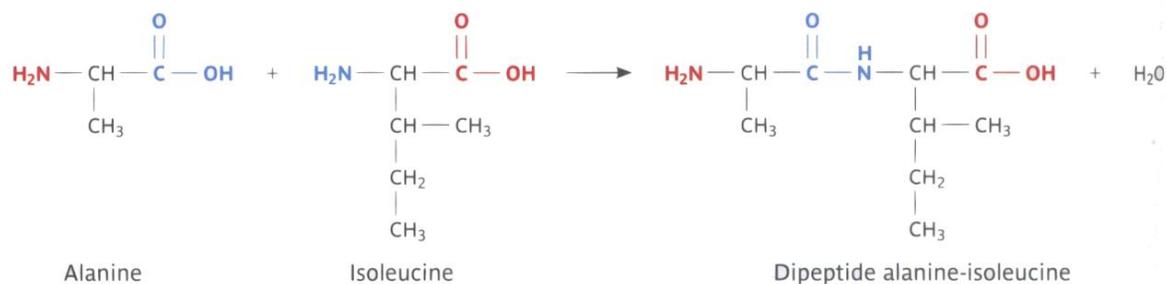
Il faut donc :

- Protéger le groupe amino d'un acide α -aminé et protéger le groupe carboxyle de l'autre acide α -aminé.
- Effectuer le couplage entre les groupes amino et carboxyle non protégés.
- Déprotéger le groupe amino et le groupe carboxyle protégés lors de la première étape.

Remarque : Actuellement, cette méthode comporte trop d'étapes pour une synthèse à l'échelle industrielle. On lui préfère une catalyse enzymatique, hautement sélective.

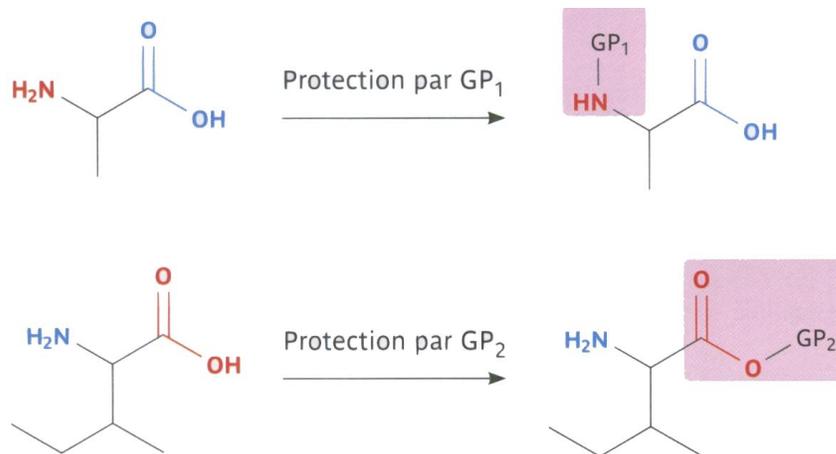
Prenons le cas de la formation du dipeptide alanine-isoleucine :

En bleu, les groupes d'atomes qui doivent réagir. En rouge, ceux qui ne doivent pas être modifiés, et qu'il faut donc protéger.



En l'absence de protection des groupes en rouge, ceux-ci réagissent également, ce qui mène à un mélange de produits. La stratégie est donc de protéger le groupe qui ne doit pas réagir dans chacun des acides α -aminés. Les acides α -aminés protégés peuvent alors réagir pour former le dipeptide protégé. Une réaction de déprotection est ensuite nécessaire pour obtenir le dipeptide souhaité.

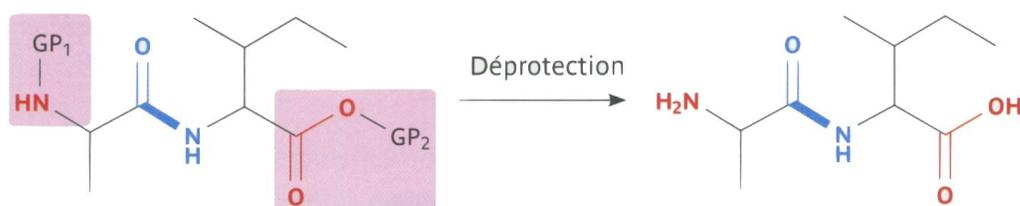
6.3.1 Protection de chaque acide α -aminé



6.3.2 Réaction de formation de la liaison peptidique

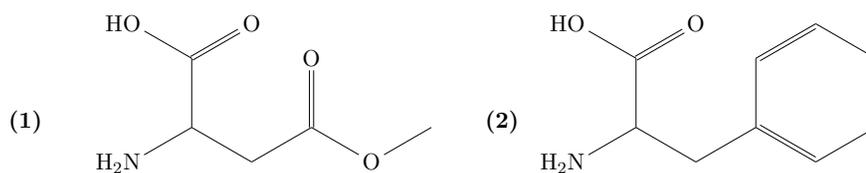


6.3.3 Déprotection



6.4 Exemple : synthèse de l'aspartame

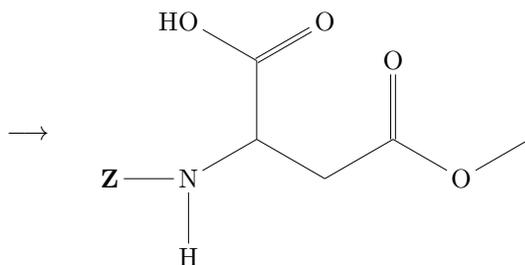
Voici les deux réactifs de l'aspartame : l'acide aspartique et la phénylalanine :



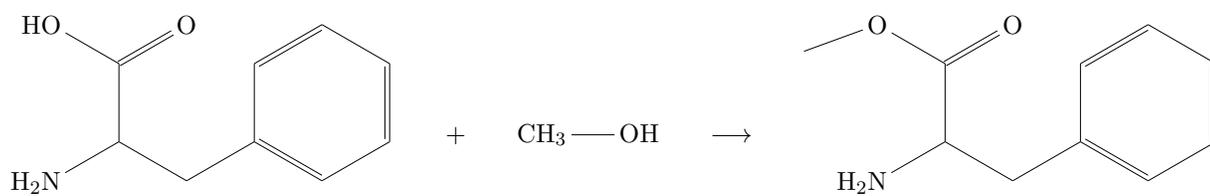
On va suivre une stratégie de synthèse similaire à la précédente mais avec en plus une étape d'activation afin d'améliorer la réactivité.

6.4.1 Protection des groupes

Protection de l'amine de l'acide aspartique

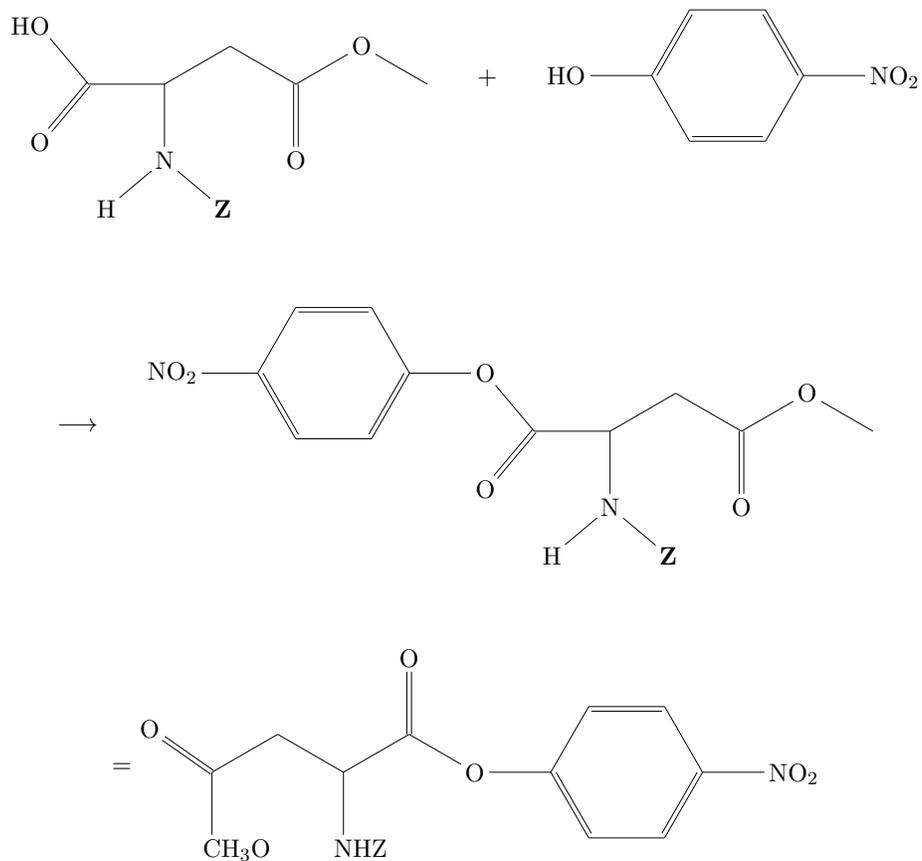


Protection de l'acide de la phénylalanine



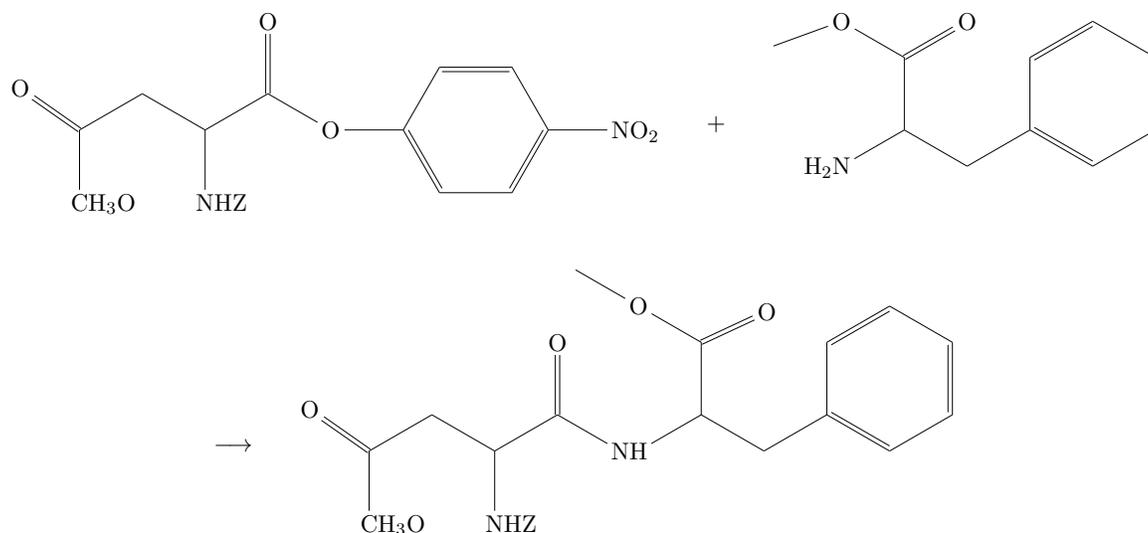
6.4.2 Activation de l'acide

En utilisant le 4-nitrophénol



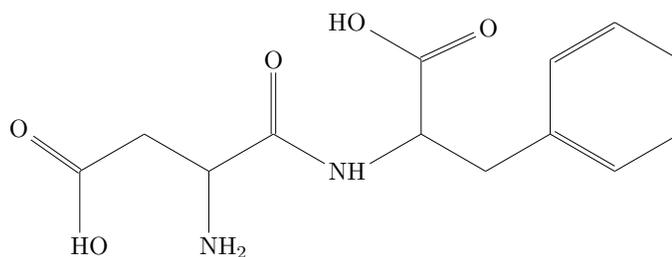
On obtient ainsi un réactif radicalement différent laissant apparaître uniquement le groupe carboxyle que l'on souhaite faire réagir sous forme activée.

6.4.3 Couplage peptidique



6.4.4 Déprotection des groupes carboxyle et amine

On obtient l'aspartame :



Remarque : Les équations précédentes ne laissent apparaître que les produits d'intérêt direct. En pratique, elles produisent d'autres produits secondaires et baissent le rendement global de la synthèse.

Dosages



Bibliographie

- *Techniques expérimentales en chimie*, Bernard, Dunod
- *Chimie 2ème année PC**, Grécias, Tec et Doc
- *Chimie générale*, Le Maréchal, p. 91
- *Des expériences de la famille Acide-Base*, Cachau, p. 234
- *Physique Chimie TS*, Belin, p. 132
- *Physique Chimie TS*, Bordas, p. 471

7.1 But d'un dosage

Dans le monde contemporain, les contrôles de qualité sont indispensables pour vérifier la qualité/conformité des objets/produits que nous consommons/utilisons. Il peut s'agir de contrôles mécaniques, chimiques, microbiologiques etc. Nous nous intéresserons dans cette partie aux contrôles chimiques.

Exemples de domaines où interviennent les contrôles de qualité chimique : industrie agro-alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, contrôles sanitaires (qualité de l'eau potable, de l'eau piscine, de l'environnement)...

En pratique, réaliser un contrôle de qualité chimique consiste à réaliser un dosage.

Un dosage consiste à déterminer la concentration (molaire ou massique) d'une espèce chimique en solution.

Il existe 2 types de dosages :

- Dosage par étalonnage

- Dosage par titrage

Rappels :

Une solution est un mélange liquide homogène de deux ou plusieurs substances. La substance majoritaire est appelée solvant, les autres substances étant les solutés.

La quantité de matière n d'un soluté dans une solution de volume V et de concentration C en soluté est donnée par la relation : $n = C \times V$.

7.2 Dosages par étalonnage

7.2.1 Principe d'un dosage par étalonnage

Pour doser une espèce chimique E dans une solution S_x par étalonnage, on mesure une grandeur physique G pour différentes solutions de concentrations en E connues, appelées solutions étalons.

Ces mesures permettent de tracer une courbe d'étalonnage. Si les points d'étalonnage semblent alignés, on trace la droite moyenne. Ensuite, il suffit de mesurer la valeur de G pour la solution S , soit G_x . L'abscisse du point correspondant sur la courbe d'étalonnage donne la concentration C_x de solution inconnue. On peut aussi se servir du coefficient directeur de la droite.

7.2.2 Dosage par étalonnage spectrophotométrique

Utilisation de la spectrophotométrie : la courbe d'étalonnage est la représentation graphique de $A = f(C)$ où A est l'absorbance des différentes solutions. Connaissant l'absorbance A de la solution S , on en déduit grâce à la courbe d'étalonnage la concentration molaire C de la solution S .

L'absorbance A d'une solution peu concentrée contenant une espèce chimique colorée est proportionnelle à la concentration molaire C de cette espèce.

De manière générale, d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum_i \epsilon_i [X_i]$$

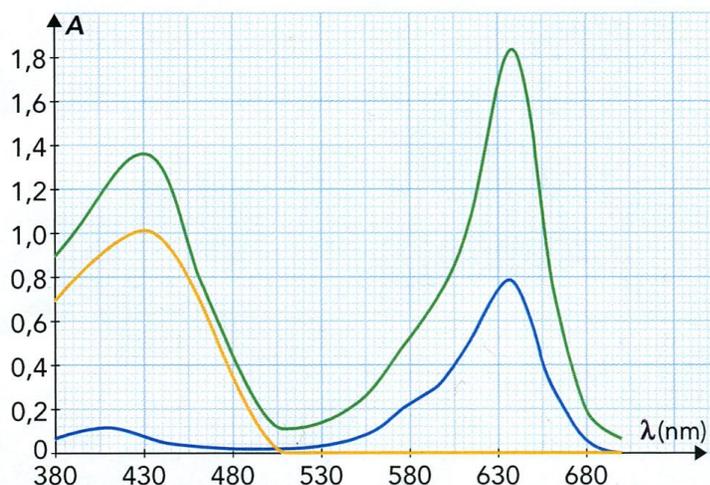
où ϵ_i est le coefficient d'absorption molaire.

En pratique, on se limite à une espèce coloré pour réaliser le dosage, d'où la relation linéaire :

$$A = k \times C$$

Il faut bien sûr que la solution étudiée soit colorée et que la longueur d'onde choisie pour l'absorbance soit proche d'un pic d'absorption.

Exemple : Dosage par étalonnage spectrophotométrique d'un colorant alimentaire

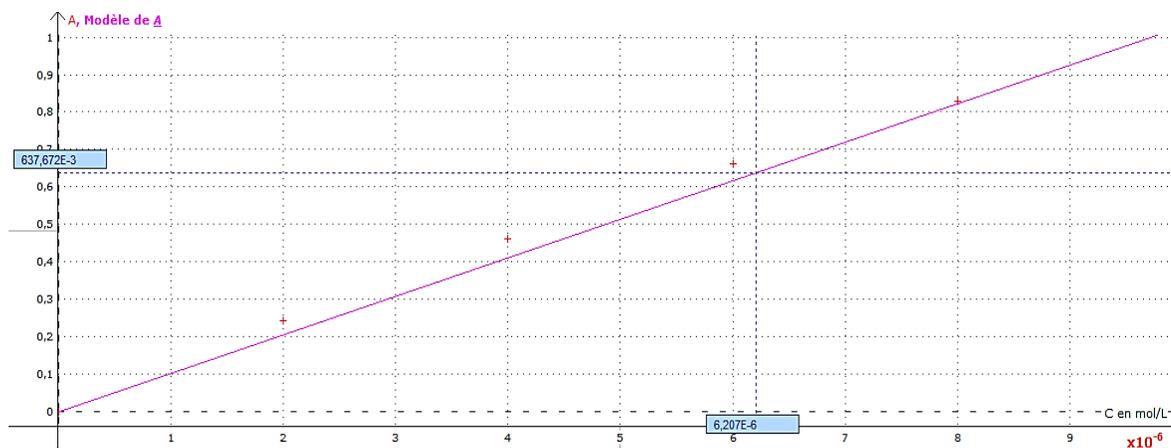


Le spectrophotomètre doit être réglé sur la longueur d'onde $\lambda_{max} = 635$ nm, car, à cette longueur d'onde, l'absorbance du bleu patenté est maximale et celle du colorant jaune tartrazine, également présent dans le sirop de menthe, est nulle.

Protocole :

Préparer une échelle de teinte en bleu patenté par dilution de la solution mère S_0 en utilisant des tubes à essais et une burette graduée. Chaque solution fille a un volume $V_{total} = 10,0$ mL. Sélectionner la longueur d'onde $\lambda = 635$ nm sur le colorimètre. Faire le blanc avec de l'eau distillée. Mesurer l'absorbance des 5 solutions de l'échelle de teinte puis tracer la courbe d'étalonnage $A = f(C)$. Mesurer l'absorbance de la solution inconnue et en déduire sa concentration en utilisant la courbe d'étalonnage.

Solution	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
F	1,00	1,25	1,67	2,50	5,00
V ₀ (mL)	10,0	8,00	6,00	4,00	2,00
V _{eau} (mL)	0,00	2,00	4,00	6,00	8,00
C _F (mol.L ⁻¹)	1,00.10 ⁻⁵	8,00.10 ⁻⁶	6,00.10 ⁻⁶	4,00.10 ⁻⁶	2,00.10 ⁻⁶
A	0,966	0,829	0,663	0,463	0,244



Absorbance du sirop dilué 10 fois : $A = 0,637$

d'où graphiquement : $C_{sirop.dil} = 6,21 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹

Le sirop de menthe a été dilué 10 fois, donc $C_{sirop} = 6,21 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

7.2.3 Dosage par étalonnage conductimétrique

La courbe d'étalonnage est la représentation graphique de $\sigma = f(C)$. Connaissant la conductivité de la solution S, on en déduit grâce à la courbe d'étalonnage la concentration molaire C de la solution S.

La conductivité d'une solution peu concentrée contenant uniquement l'espèce chimique ionique en solution, est proportionnelle à la concentration molaire C de cette espèce soit $\sigma = k \times C$. Cette proportionnalité met en évidence la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

avec λ_i désigne la conductivité molaire ionique de l'ion.

En pratique, après discussion sur les contributions de grandeurs des conductivités molaires ioniques de chaque espèce, on essaie de se ramener à une relation linéaire du type,

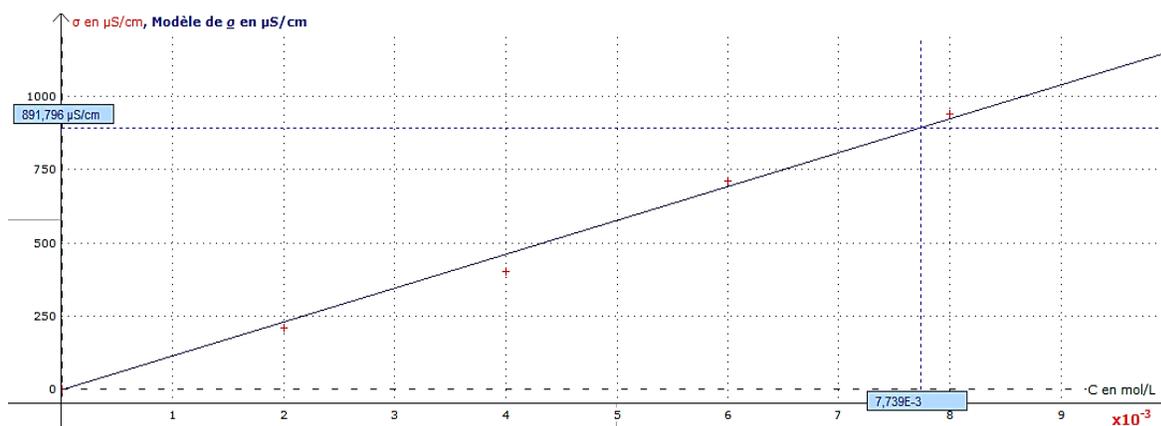
$$\sigma = k \times C$$

Exemple : dosage par étalonnage conductimétrique du serum physiologique

On doit réaliser des dilutions tel que $F = \frac{C_m}{C_f} = \frac{V_f}{V_m}$.

Soit ici pour la solution S_1 : $F = \frac{V_{total}}{V_0} = \frac{10}{8} = 1,25$ et $C_F = \frac{C_0}{F} = \frac{10}{1,25} = 8,00$ mmol.L⁻¹

Solution	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
F	1,00	1,25	1,67	2,50	5,00
V ₀ (mL)	10,0	8,00	6,00	4,00	2,00
V _{eau} (mL)	0,0	2,00	4,00	6,00	8,00
C _F (mmol.L ⁻¹)	10,0	8,00	6,00	4,00	2,00
σ (μS.cm ⁻¹)	1159	939	711	401	211



La courbe est une droite passant par l'origine. La modélisation par une fonction linéaire donne : $\sigma = 0,115 \times C$. Le coefficient de corrélation $r^2 = 0,998 > 0,99$: le modèle est valide.

Graphiquement on trouve pour $\sigma = 892 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ la concentration du serum dilué : $C_{se.di} = 7,74.10^{-3} \text{mol}.\text{L}^{-1}$. Comme la solution a été diluée 20 fois, on trouve finalement $C_{serum} = 0,115 \text{mol}.\text{L}^{-1}$.

Le titre massique est donc $t_{serum} = M(\text{NaCl}) \times C_{serum} = 9,05 \text{g}.\text{L}^{-1}$.

7.3 Titrages

On peut réaliser les titrages acido-basiques, des titrages rédox, des titrages par précipitation, par complexation. Le suivi du dosage peut se faire par pH-métrie, par colorimétrie, par conductimétrie etc.

Un dosage par titrage met en œuvre une transformation chimique entre l'espèce à doser et un réactif titrant.

La transformation chimique utilisée pour un titrage doit être :

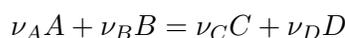
- Unique
- Rapide
- Quasi-totale

Définition de l'équivalence :

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs (espèce titrée et espèce titrante) ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. C'est à dire quand on a introduit la quantité exacte d'espèce titrante pour que la quasi-totalité de l'espèce titrée ait réagi (attention aux coefficients stœchiométriques).

La détermination de l'équivalence permet de calculer la quantité de matière (et donc la concentration) de l'espèce chimique dosée, initialement présente dans la prise d'essai (= solution contenue bécher placé sous la burette graduée).

Pour une réaction du type :

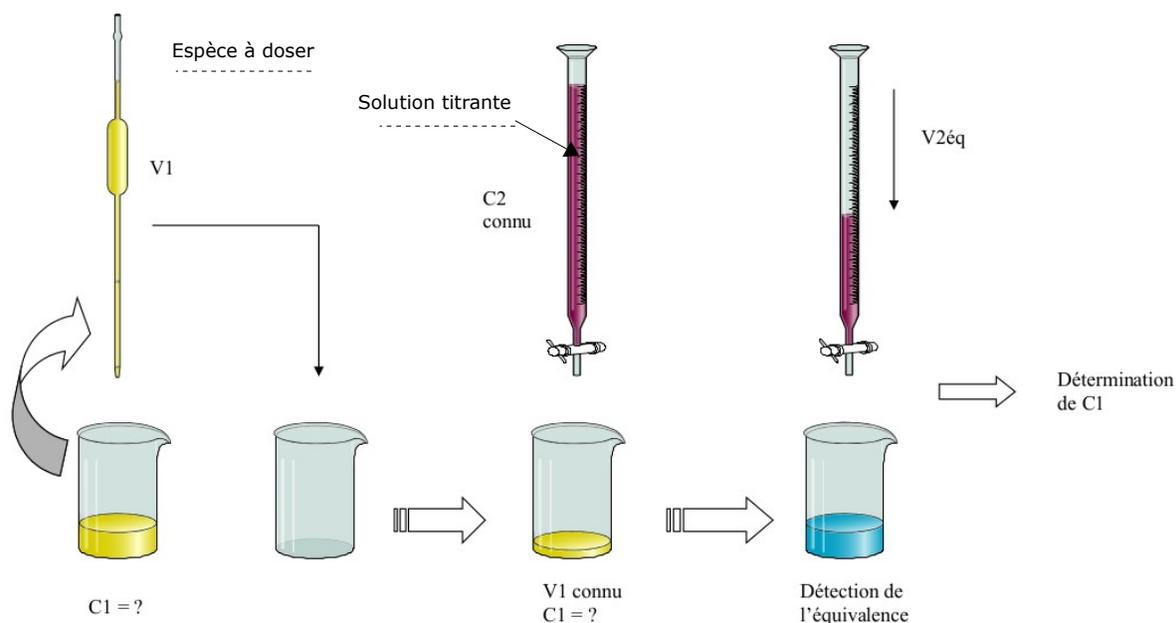


On peut donc écrire à l'équivalence :

$$\frac{C_A \cdot V_{A,eq}}{\nu_A} = \frac{C_B \cdot V_{B,eq}}{\nu_B}$$

7.3.1 Titration directe

Faire un titrage consiste à rechercher la quantité de matière d'une espèce chimique en solution, appelée réactif titré, en la faisant réagir totalement et rapidement avec une espèce chimique en solution de concentration bien connue, appelée réactif titrant. La réaction utilisée doit être rapide et totale et le réactif titrant doit être sélectif c'est à dire ne réagir qu'avec le réactif à titrer. Il faut cependant lors du dosage une caractéristique physique,



l'observable permettant de savoir quand tout le réactif titré a été consommé. Cette observable peut être : la couleur, la conductivité, le pH, ...

Un dosage comporte 3 phases :

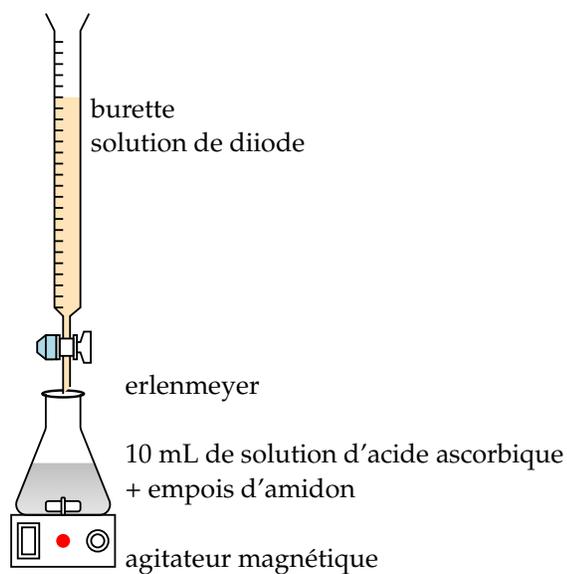
Première phase : le réactif titré est en excès, le réactif titrant est le réactif limitant.

Deuxième phase : l'équivalence. On a réalisé les proportions stœchiométriques, c'est à dire que les deux réactifs ont entièrement disparu.

Troisième phase : le réactif titré a entièrement disparu, il devient le réactif limitant C'est l'établissement d'un tableau d'avancement au niveau de la deuxième phase qui nous permet de retrouver la concentration du réactif.

La réaction chimique entre l'espèce à doser et la solution titrante doit être rapide, totale et spécifique de l'espèce à doser. Il est nécessaire de pouvoir détecter de façon précise le passage à l'équivalence à l'aide d'indicateurs colorés ou d'indicateurs de fin de réaction astucieusement choisis ou à l'aide d'appareils de mesure. Cette détection peut se faire soit au cours du dosage, soit a posteriori (par exemple avec l'analyse d'une courbe relevée tout au long de la manipulation).

Exemple : Titrage direct de la vitamine C



Equation :

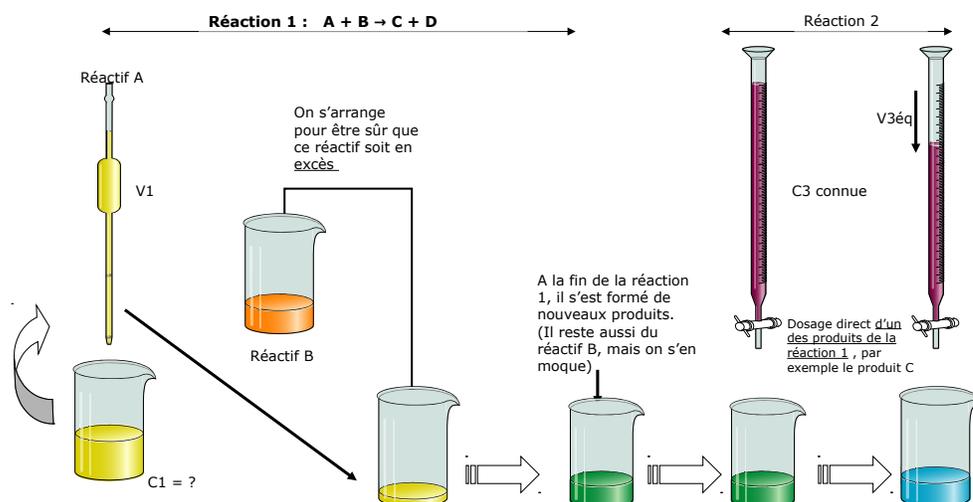


Equivalence : (incolore à bleu) : $V_E = 11,9$ mL

$$n_{\text{initiale}}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6) = n_E(\text{I}_2)$$

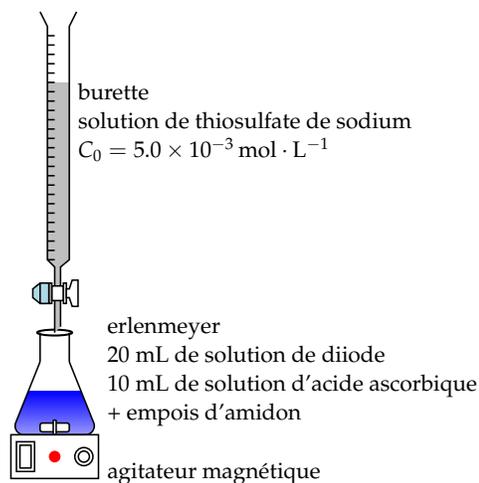
$$\text{Soit } C_1 = \frac{2,0 \times 10^{-3} \times 11,9}{10} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

7.3.2 Titrage indirect



Par dosage direct de la quantité de matière de C qui s'est formée au cours de la réaction 1, on peut alors remonter à la quantité de matière de A qui a réagi pour former ce produit C .

Exemple : Dosage indirect de la vitamine C



La réaction (2) s'effectue avec un excès de diiode, puis le dosage de cet excès par la réaction d'équation (1) conduit par différence à la quantité d'acide ascorbique.

Réaction (1) à l'équivalence :

$$n_{dos}(\text{I}_2) = \frac{n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}$$

avec $V_{E2} = 6,7 \text{ mL}$

$$n_{dos}(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \times 5 \times 10^{-3} \times 6,7 \times 10^{-3} = 16,75 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_{initiale}(\text{I}_2) = 2,275 \times 10^{-3} \times 20 \times 10^{-3} = 45,5 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Réaction (2) :

$$n_{initiale}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6) = n_{initiale}(\text{I}_2) - n_{dos}(\text{I}_2) = 28,75 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

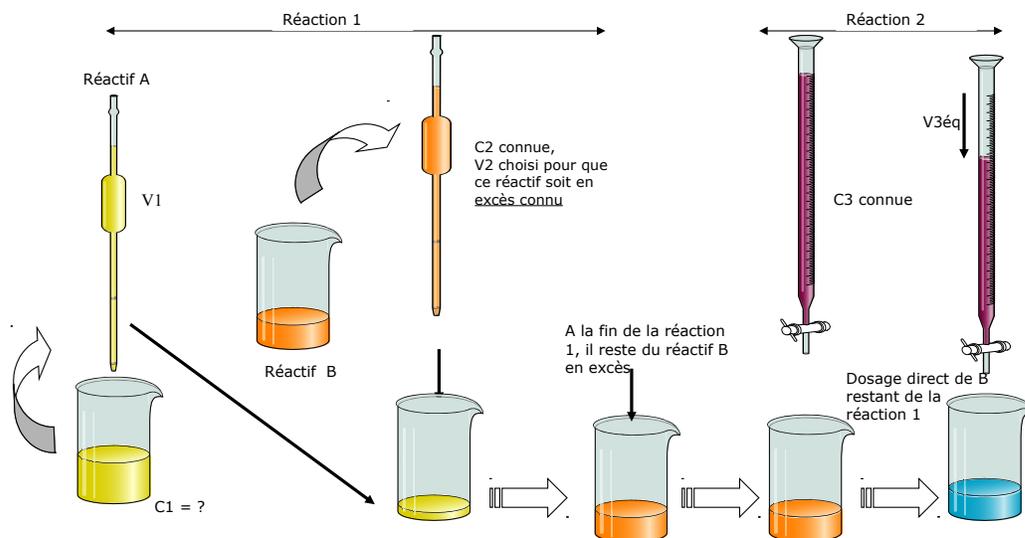
D'où $C_2 = 2,875 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Remarque : C_2 est légèrement supérieur à C_1 ce qui justifie cette méthode.

Résultats :

La masse de cachet s'obtient par $C_3.V.M(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6)$ avec $M(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6) = 176,0 \text{ g.mol}^{-1}$ ce qui donne une masse de 506 mg. Nous retrouvons bien la masse de 500 mg à 1 % près.

7.3.3 Titration en retour



Ce dosage direct permet de connaître la quantité de matière du réactif B qui est restée en excès de la réaction 1. Connaissant la quantité de matière initiale de B ajoutée au réactif A, on peut par différence calculer la quantité de matière de B restant. On en déduit alors la quantité de matière de A initiale.

7.3.4 Titration conductimétrique

Loi de Kohlrausch : la conductivité d'une solution ionique contenant des ions X_i s'écrit :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

avec λ_i désigne la conductivité molaire ionique de l'ion.

On utilise le fait que la conductance ou conductivité évolue d'une certaine façon avant l'équivalence et d'une autre façon après. L'intersection des deux droites obtenues permet de connaître le volume versé à l'équivalence et d'en déduire grâce au tableau d'avancement la concentration inconnue.

Exemple : Dosage conductimétrique du vinaigre

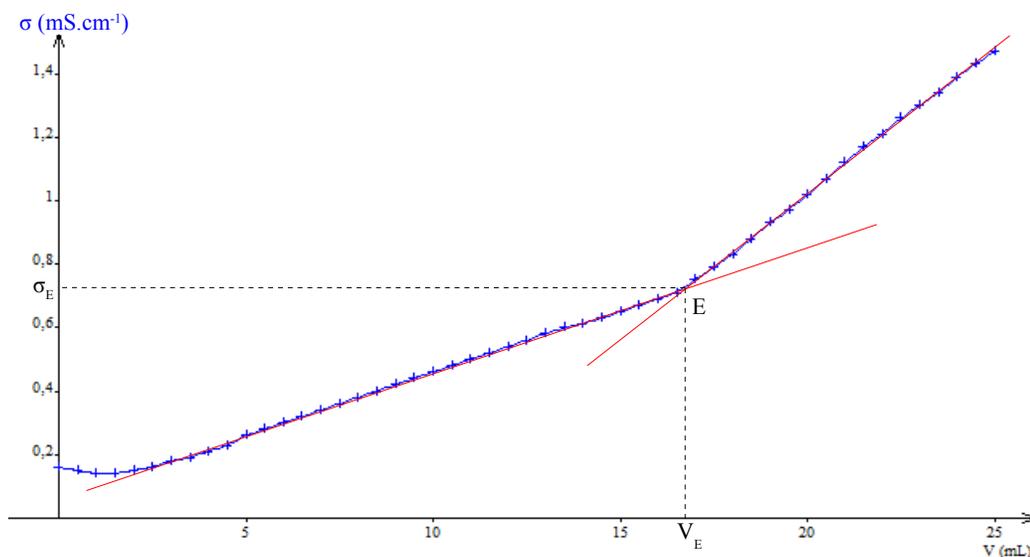
Un vinaigre est une solution d'acide éthanóïque (CH_3COOH).

L'étiquette porte l'indication de son degré (indiqué en pourcentage) c'est à dire la masse d'acide éthanoïque contenue dans 100 g de vinaigre.

Le vinaigre utilisé aujourd'hui est une solution à 8° (on lit aussi 8 %)

Masse volumique : $\rho = 1020 \text{ g.L}^{-1}$ Ce produit commercial étant trop concentré, il est nécessaire de le diluer.

La solution S de vinaigre commercial a été dilué par 20, ce qui donne la solution S' .



Pour obtenir le volume à l'équivalence, on trace des portions de droite (voir graphique). L'intersection de ces droites se réalise au volume équivalent.

On a $V_E = 16,8 \text{ mL}$.

A l'équivalence ; les réactifs ont été introduit dans les proportions stoechiométriques de l'équation support du dosage :

$C_{S'}$ est la concentration du vinaigre dilué 20 fois et $V_{S'}$ le volume prélevé (10 mL). On note C_B la concentration de la soude.

Donc nous avons : $C_{S'} \times V_{S'} = C_B \times V_E$ ce qui s'écrit aussi

$$C_{S'} = \frac{C_B \times V_E}{V_{S'}} = 0,084 \text{ mol.L}^{-1}$$

Le vinaigre a été dilué 20 fois donc sa concentration est $C_S = 20 \times C_{S'} = 20 \times 0,084 = 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$

Nous avons $m_{\text{NaOH}} = C_S \times V \times M_{\text{NaOH}} = 10 \text{ g}$.

D'après la définition, la masse d'acide éthanoïque comprise dans le volume précédent donne la valeur du degré de ce vinaigre. Donc le vinaigre dosé ici a degré de de 10 °. L'étiquette affiche 8 °.

L'erreur relative est de 25 %.

7.3.5 Titration colorimétrique

Lors d'un titrage colorimétrique, l'équivalence se repère par un changement brusque de couleur. Ce changement peut être dû à la disparition d'un des réactifs titrés ou à la persistance de la couleur du réactif titrant. Le plus souvent on utilise un indicateur coloré. Les plus courants sont les indicateurs colorés de pH tel que le BBT ou l'hélianthine.

7.3.6 Titration pH-métrique

Principe d'un titrage acido-basique

Réaliser un titrage acido-basique, c'est déterminer la concentration de l'acide ou de la base contenu(e) dans une solution, en utilisant une réaction acido-basique appelée réaction de titrage. Si la solution titrée est une solution acide, on y verse progressivement une solution titrante de base, de concentration connue.

Caractéristique d'une réaction de titrage

Pour qu'une réaction soit utilisable pour un titrage, elle doit être :

1. totale, pour que l'équivalence puisse être observée ;
2. rapide, pour après chaque volume versé de solution titrante, que l'expérimentateur n'ait pas à attendre pour faire une mesure de pH ou pour observer un changement de coloration
3. univoque, la réaction ne doit pas être perturbée par une autre réaction faisant intervenir l'un des réactifs, titrant ou titré.

Point d'équivalence sur une courbe de titrage

Lors d'un titrage d'une solution acide par une solution basique, le pH augmente lentement puis on observe un saut de pH de plusieurs unités, la courbe change de concavité, elle

possède un point d'inflexion E . Ce point d'équivalence est caractérisé par ses coordonnées pH_E et V_E .

Remarque : La dilution de l'acide ou de la base dans les mêmes proportions ne change pas le volume de base versée à l'équivalence. La dilution influe sur le saut de pH, l'amplitude du saut diminue lorsqu'on dilue.

Détermination de l'équivalence par une méthode graphique :

On trace deux tangentes à la courbe $pH = f(V)$, parallèles et placées de part et d'autre du point d'inflexion.

Puis on trace la parallèle à ces deux tangentes, équidistantes de celles-ci. titrage au point d'équivalence E , d'abscisse V_E . (Pour ce volume le coefficient directeur de la tangente passe par un maximum)

Détermination de l'équivalence par la méthode de la fonction dérivée :

On trace la courbe représentant,

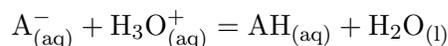
$$\frac{dpH}{dV}$$

L'extremum de la courbe correspond au volume versé à l'équivalence.

pH à l'équivalence

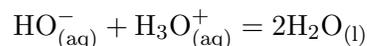
Dosage d'une solution de base faible A^- par une solution d'acide fort avec l'ion H_3O^+ :

L'équation de la réaction est :



La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces A^- et H_3O^+ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que l'acide AH et H_2O . Donc $pH < 7$.

Dosage d'une solution d'acide fort (ou base forte) par une solution de base forte (ou acide fort) L'équation de la réaction est :



La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces HO^- et H_3O^+ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que H_2O . Donc $pH = 7$.

Suivi colorimétrique d'un titrage acido-basique

Dans un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée par le changement de couleur d'un indicateur coloré ajouté dans la solution titrée. Sa zone de virage doit contenir le pH du point d'équivalence. Un indicateur coloré est un couple acido basique, la zone de virage étant comprise en $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$.

Hélianthine	Rouge	3,1	Orange	4,4	Jaune
BBT	Jaune	6,0	Vert	7,6	Bleu
Pnénolphtaléine	Incolore	8,2	Rose pâle	10	Rose fuschia

Ex :

-Titration de l'acide chlorhydrique par la soude : BBT

-Titration de l'acide éthanóique par la soude : phénolphtaléine.

Exemple : dosage ph-métrique du Destop

Un déboucheur de canalisations (Destop) est une solution concentrée d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$. L'étiquette porte l'indication de son titre massique en pourcentage, c'est à dire la masse d'hydroxyde de sodium contenue dans 100 g de produit.

Le Destop utilisé aujourd'hui est une solution à 10 %. Masse volumique : $\rho = 1200 \text{ g.L}^{-1}$. Ce produit commercial étant trop concentré, il est nécessaire de le diluer.

Nous avons la conservation de la matière et donc

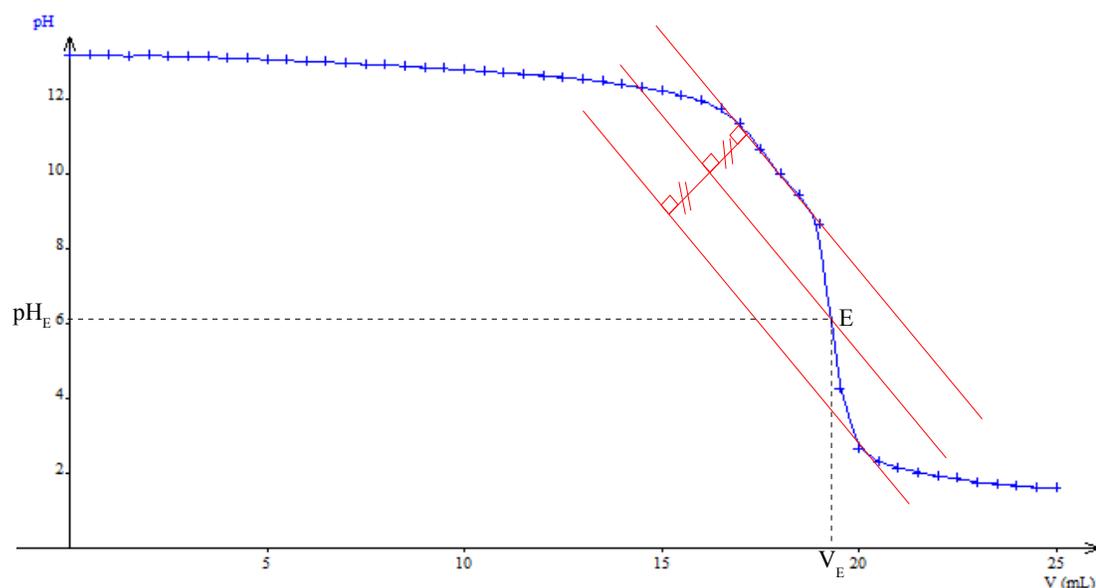
$$C_f \times V_f = C_m \times V_m$$

ce qui s'écrit aussi

$$\frac{C_m}{C_f} = \frac{V_f}{V_m}$$

Donc le volume de la solution mère à prélever est $V_m = \frac{V_f}{25} = \frac{250,0}{25} = 10,0 \text{ mL}$. Nous versons un peu de solution mère dans un bécher de 50 mL, nous prélevons 10,0 mL de solution mère avec une pipette jaugée, on introduit ce volume dans une fiole jaugée de 250,0 mL, on la complète au 3/4 avec de l'eau distillée, on agite puis on complète jusqu'au trait de jauge.

Le volume versé à l'équivalence est $V_E = 19,3 \text{ mL}$. Le pH à l'équivalence est $\text{pH}_E = 6$.



Nous avons la réaction :



A l'équivalence; les réactifs ont été introduit dans les proportions stœchiométriques de l'équation support du dosage :

$C_{S'}$ est la concentration de Destop dilué 25 fois et $V_{S'}$ le volume prélevé (10 mL). On note C_a la concentration de l'acide. Donc nous avons : $C_{S'} \times V_{S'} = C_a \times V_E$ ce qui s'écrit aussi $C_{S'} = \frac{C_a \times V_E}{V_{S'}} = 0,19 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le destop a été dilué 25 fois donc sa concentration est $C_S = \frac{C_a V_E}{V_{S'}} = 4,8 \text{ mol.L}^{-1}$

Nous avons $\rho = \frac{m}{V}$ et donc $V = 0,0833 \text{ L}$.

Nous avons $n_{\text{NaOH}} = C_S \times V$ et donc $m_{\text{NaOH}} = C_S \times V \times M_{\text{NaOH}} = 4,8 \times 0,0833 \times 40,0 = 16 \text{ g}$

D'après la définition du titre massique, la masse d'hydroxyde de sodium comprise dans le volume précédent donne la valeur du titre du Destop.

Donc le Destop dosé ici a un titre de 16 %. L'étiquette affiche un titre de 10 %.

Il y a un certain écart non négligeable. Cette différence s'explique par la présence d'ammoniac NH_3 dans le produit. Or, l'ammoniac fait partie d'un couple acido-basique et donc on

le dose également, ainsi on verse plus d'acide car l'on dose la soude puis l'ammoniac.

D'ailleurs, cela se voit sur la courbe, on décèle une anomalie.

Cinétique et catalyse



Bibliographie

- *H-prépa chimie 2ème année PC**, Duruphty, Hachette
- *Chimie 2ème année PC**, Grécias, Tec et Doc
- *100 manipulations de chimie générale et analytique*, Mesplède, p. 209

Le temps est la variable fondamentale de la cinétique chimique qui s'intéresse à l'évolution dans le temps des réactions chimiques que l'on peut suivre à l'aide de différentes techniques de mesure (pH, conductance, absorbance...).

Une réaction chimique est dite lente par rapport à une technique de mesure si la grandeur mesurée ne change pas de façon significative pendant la durée de la mesure.

Dans le cas contraire, la réaction est dite rapide par rapport à la technique de mesure. Par défaut, si l'on ne précise pas la technique de mesure, il faut l'entendre par rapport à notre perception visuelle.

Cette partie de la chimie étudie la vitesse des réactions ainsi que l'ensemble des paramètres qui influent sur cette vitesse. Cette étude capitale revêt un double enjeu pour le chercheur et l'industriel :

- Connaître les paramètres qui influent sur la vitesse c'est aussi pouvoir maîtriser la transformation (maîtrise de la durée de la réaction)
- Les études cinétiques permettent d'accéder au mécanisme d'une réaction.

8.1 Vitesse en cinétique chimique

8.1.1 Cadre de l'étude

Dans ce chapitre, on étudiera l'évolution temporelle d'un système fermé, de composition homogène, siège d'une unique réaction totale (ou quantitative).

Définition : Un système est dit fermé s'il n'y a pas d'échanges de matière avec l'extérieur. Il est dit de composition homogène si sa composition est la même en tout point du système.

On se placera, sauf mention du contraire, dans des réacteurs de volume constant (isochore).

Sauf mention du contraire, les réactions seront considérées comme totales.

8.1.2 Vitesse volumique de formation, vitesse volumique de disparition

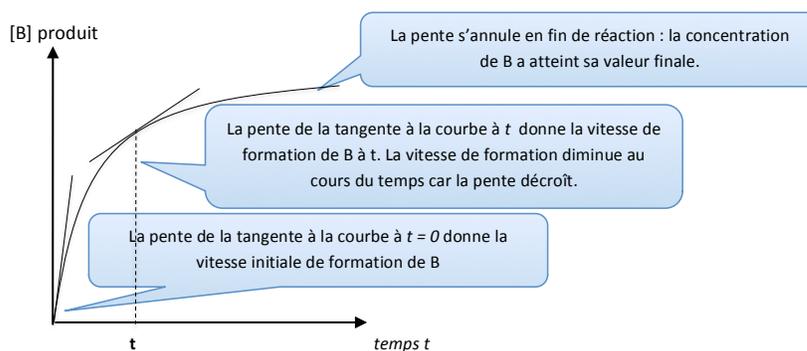
Soit un système fermé de composition homogène et de volume constant (isochore) au sein duquel se déroule une réaction chimique. Les concentrations varient avec le temps. On appelle vitesse volumique de formation d'un constituant B la grandeur :

$$v_{f,B} = + \frac{d[B]_t}{dt}$$

Cette grandeur s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}.\text{temps}^{-1}$. ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$...)

Au cours d'une réaction, les produits apparaissent, donc leurs concentrations augmentent : la vitesse de formation d'un produit est positive.

Si B est un produit de la réaction, le tracé de $[B]_t$ a l'allure suivante :

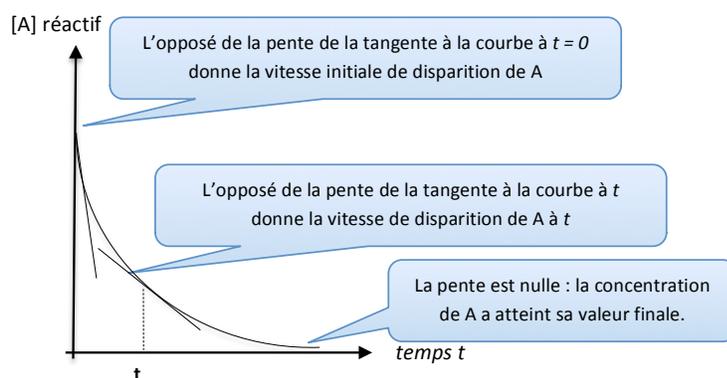


De même, pour un système isochore et monophasé, la vitesse volumique de disparition d'un constituant A s'écrira :

$$v_{d,A} = -\frac{d[A]_t}{dt}$$

Au cours d'une réaction, les réactifs sont consommés, donc leurs concentrations diminuent : la vitesse de disparition d'un réactif est positive (car $\frac{d[A]}{dt} < 0$).

Si A est un réactif de la réaction, le tracé de $[A]_t$ a l'allure suivante :



Ces définitions sont indépendantes de l'équation bilan de la réaction.

La vitesse volumique de formation ou de disparition est une grandeur intensive (elle ne dépend pas de la taille du système). Elle sera très utile dans l'étude des réactions en solution pour lesquelles le volume ne varie pas car les mesures expérimentales permettent le plus souvent de déterminer des concentrations.

8.1.3 Réactions chimiques et coefficients stœchiométriques

Une réaction chimique peut s'écrire : $a_1R_1 + a_2R_2 + \dots = a'_1P_1 + a'_2P_2 + \dots$ où a_i est le coefficient stœchiométrique du réactif R_i et a'_i le coefficient stœchiométrique du produit P_i .

En cinétique, on a l'habitude d'utiliser des coefficients stœchiométriques algébriques : on imagine que l'on écrit l'équation de réaction sous la forme : $\sum \nu_i A_i = 0$ et les ν_i sont alors des coefficients stœchiométriques algébriques : positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs.

8.1.4 Avancement d'une réaction

La vitesse de formation ou de disparition de chaque constituant est liée à la réaction chimique. On peut donc lier ces différentes vitesses grâce à l'équation de la réaction. On utilise pour cela la notion d'avancement.

Avancement de réaction en moles : ξ

Rappelons l'utilisation d'un tableau d'avancement en quantité de matière (mol) sur l'exemple suivant, à partir d'une mole de diazote N_2 , notée $n_0(N_2)$, et d'une quantité initiale de dihydrogène H_2 notée $n_0(H_2)$:

Temps de réaction/avancement	N_2	+	$3H_2$	→	$2NH_3$	
Initial $t = 0s, \xi = 0$	$n_0(N_2)$		$n_0(H_2)$		0	mol
Intermédiaire t, ξ_t	$n_0(N_2) - \xi_t$		$n_0(H_2) - 3 \xi_t$		$2 \xi_t$	mol
Final $t = \infty, \xi = \xi_f$	$n_0(N_2) - \xi_f$		$n_0(H_2) - 3 \xi_f$		$2 \xi_f$	mol

Avancement de la réaction en $mol.L^{-1}$: x

Quand le système est isochore et monophasé (par exemple pour des constituants en solution dans le même solvant), on préfère en général utiliser un tableau d'avancement en $mol.L^{-1}$. Pour cela, on divise toutes les quantités de matière par le volume V du système qui est constant. On note x la grandeur ξ/V , l'avancement en $mol.L^{-1}$.

Exemple : On réalise la réaction en solution $S_2O_8^{2-} + 2I^- = 2SO_4^{2-} + I_2$ à partir de concentrations initiales $[S_2O_8^{2-}]_0$ et $[I^-]_0$.

Temps de réaction/avancement	$S_2O_8^{2-}$	+	$2I^-$	→	$2SO_4^{2-}$	+	I_2	
Initial $t = 0s, x = 0$	$[S_2O_8^{2-}]_0$		$[I^-]_0$		0		0	mol.L⁻¹
Intermédiaire $t, x(t)$	$[S_2O_8^{2-}]_0 - x(t)$		$[I^-]_0 - 2x(t)$		$2x(t)$		$x(t)$	mol.L⁻¹
Final $t = \infty, x = x_f$	$[S_2O_8^{2-}]_0 - x_f$		$[I^-]_0 - 2x_f$		$2 x_f$		x_f	mol.L⁻¹

A tout instant : $[I^-]_t = [I^-]_0 + \nu_{I^-} x(t)$ (avec $\nu_{I^-} = -2$).

Si on dérive par rapport au temps :

$$\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = \frac{d([\text{I}^-]_0 + \nu_{\text{I}^-} x(t))}{dt} = \frac{d[\text{I}^-]_0}{dt} + \nu_{\text{I}^-} \frac{dx}{dt} = \nu_{\text{I}^-} \frac{dx}{dt}$$

(car $[\text{I}^-]_0$ est une constante). Donc (réactif ou produit).

Ceci est bien entendu valable pour tout composant A_i de coefficient stœchiométrique ν_i , x représente l'avancement de la réaction, en mol.L^{-1} , et vérifie : $\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$ pour tous les constituants A_i , réactifs ou produits, avec ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique de A_i .

8.1.5 Vitesse volumique de réaction

La vitesse volumique de réaction $v(t)$ est définie par :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Unité : $\text{mol.L}^{-1}.\text{temps}^{-1}$.

La vitesse volumique de réaction est toujours positive.

Cette grandeur ne dépend pas de la taille du système : elle est dite intensive.

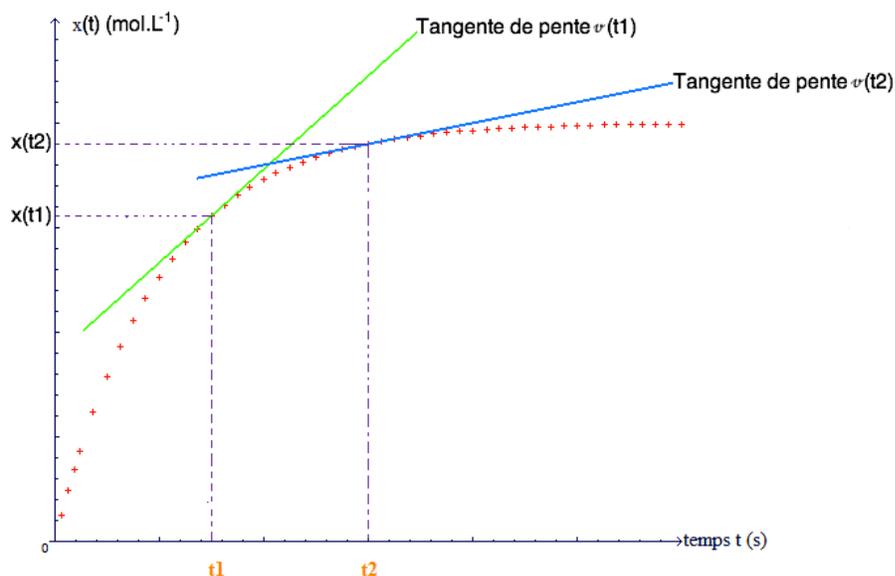
Dans le cas où le volume est constant, on a $v(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$

On peut donc écrire :

$$v(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{1}{\nu_i} v_{f,A_i}(t)$$

Interprétation graphique :

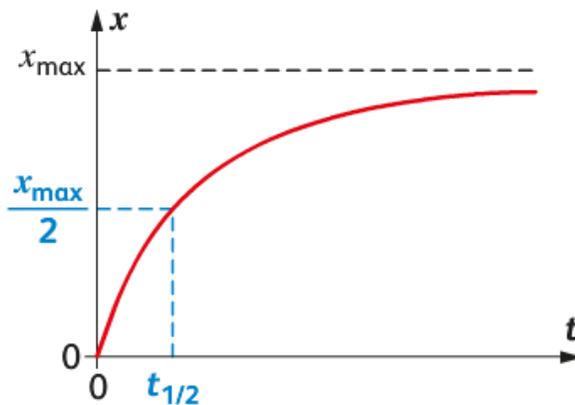
Si, pour une réaction donnée, on trace l'avancement x en fonction du temps t , la valeur de la vitesse volumique $v(t_i)$ à l'instant t_i correspond à la pente de la tangente à la courbe représentant $x(t)$ en t_i :



8.1.6 Notion de temps de demi-réaction

Définition : Pour une réaction totale (ou quantitative), le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée.

On peut trouver $t_{1/2}$ graphiquement : si A est le réactif limitant, on trace $n_A(t)$ (ou bien $x(t)$ si le volume est constant) :



Remarques :

- Le temps de demi-réaction fournit une échelle de temps de l'évolution du système : la réaction sera achevée au bout de quelques $t_{1/2}$.
- De manière plus générale, le temps de demi réaction est le temps au bout duquel l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale.

8.1.7 Facteurs cinétiques

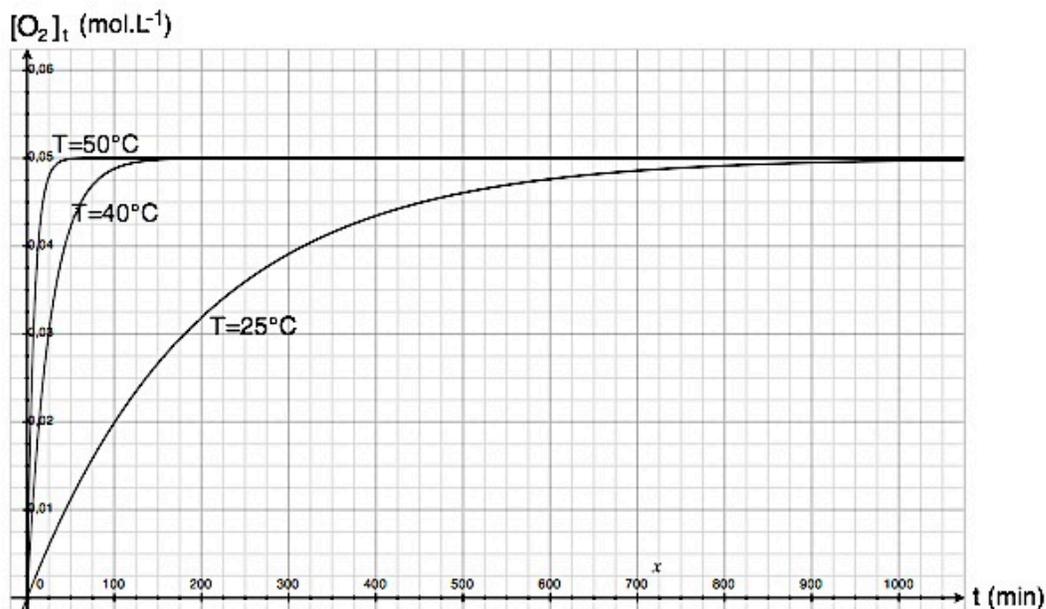
Principaux facteurs cinétiques :

- La température : une transformation chimique est d'autant plus rapide que la température du système chimique est élevée. Au niveau microscopique les réactifs sont plus rapides et ont donc plus de chance de se rencontrer.

Exemple :

On considère la réaction suivant : $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

On réalise trois expériences à partir d'une concentration $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, le volume du réacteur étant constant, à trois températures : 25 °C, 40 °C, 50 °C. La réaction est totale aux trois températures. On trace $[\text{O}_2]_t = f(t)$.



- La concentration des réactifs : une transformation chimique est d'autant plus rapide que la concentration initiale d'au moins un des réactifs est élevée. Au niveau microscopique, plus la concentration est élevée, plus les rencontres entre réactifs sont probables.
- Le solvant peut jouer un rôle en facilitant plus ou moins les mouvements des éléments qui y sont solubilisés
- La pression dans le cas de réactions en phases gazeuse
- La surface de contact dans le cas de réaction mettant en jeu un solide (plus la surface est grande, plus la réaction est rapide)
- La présence de catalyseurs.

8.2 Catalyseur

8.2.1 Définition

Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique spontanée dans subir lui-même de modification permanente. Il ne figure pas dans l'équation bilan. Il peut être consommé et régénéré au cours de la réaction. Il ne modifie pas l'état d'équilibre final du système.

Lorsque le catalyseur est dans la même phase que les réactifs, la catalyse est dite homogène. Les réactions avec catalyse homogène sont d'autant plus rapides que la concentration en catalyseur est élevée.

Lorsque le catalyseur n'est pas dans la même phase que les réactifs, la catalyse est dite hétérogène. Par exemple, lorsque le catalyseur est un solide, c'est lorsque les réactifs passent au contact du catalyseur que la réaction a préférentiellement lieu. Les réactions avec catalyse hétérogène sont d'autant plus rapides que la surface du catalyseur est élevée. C'est pourquoi le catalyseur solide est souvent présent sous forme d'une mousse ou d'une poudre pour présenter une surface de contact maximale avec le fluide contenant les espèces chimiques qui réagissent.

Lorsque le catalyseur est une enzyme (protéine), la catalyse est dite enzymatique. Les réactions avec catalyse enzymatique sont d'autant plus rapides que le nombre de sites actifs est élevé.

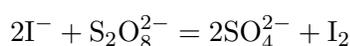
Dans l'industrie, la catalyse a permis d'augmenter les capacités de production et de développement de nouveaux matériaux. Le développement des plastiques s'est par exemple développé grâce à la maîtrise de la catalyse. L'utilisation des pots d'échappements cataly-

tiques permet de réduire les émissions polluantes des véhicules en augmentant la vitesse de réaction des gaz d'échappement toxiques en d'autres gaz moins toxiques.

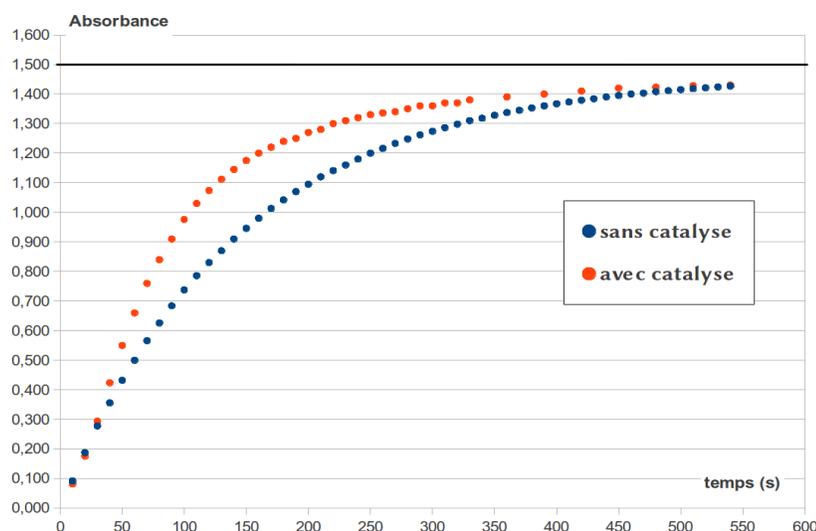
La catalyse enzymatique joue un rôle fondamental pour les réactions chimiques qui se déroulent dans notre corps. L'action des enzymes dépend fortement du pH et de la température qui doivent être proches des valeurs normales (pH = 7 et température de 37° C).

Exemple :

"100 manipulations de chimie générale et analytique" Mesplède.



On mesure l'absorbance car le diiode qui se forme est de couleur jaune-brun. On regarde ce qui se passe sans, puis avec catalyseur (Fe^{2+}).



L'absorbance tend vers la même valeur finale dans les deux expériences (autour de $A = 1,51$) : en effet, c'est l'ion peroxodisulfate qui est limitant, et la quantité de diiode I_2 (ou plutôt de complexe I^3^-) est déterminée par la quantité de peroxodisulfate, qui est la même dans les deux expériences. Les élèves constatent ainsi que la présence du catalyseur ne modifie pas l'état d'équilibre final.

Etant donné que le volume total reste le même, l'absorbance finale reste la même : les courbes convergent.

Par le chemin catalysé, il y a d'abord réaction entre le catalyseur Fe^{2+} et l'ion peroxydisulfate, puis entre Fe^{3+} (intermédiaire réactionnel) et I^- . Ce classement explique aussi pourquoi, lors de la réaction avec catalyseur, le fait de mélanger dans un premier temps Fe^{2+} avec I^- ne permet pas à la réaction de débiter.

Caractérisation par spectroscopie en synthèse organique



Bibliographie

- *Physique Chimie TS*, Bordas, p. 91
- *Physique Chimie TS*, Nathan, p. 111
- *Physique Chimie TS*, Belin, p. 174
- *Chimie organique et minérale*, Fosset, p. 176
- *Montages de chimie inorganique et générale*, Brénon-Audat, p. 227

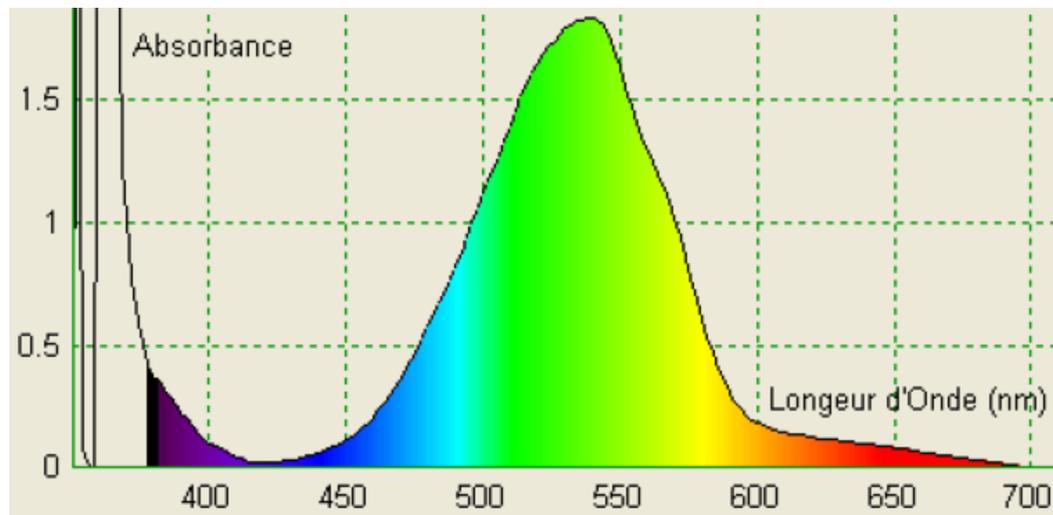
9.1 Spectrométrie UV-visible

La spectroscopie UV-visible met en jeu des rayonnements des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. L'absorption des radiations UV-visible par un composé entraîne des transitions électroniques, c'est à dire le passage des électrons vers un niveau d'énergie plus élevée.

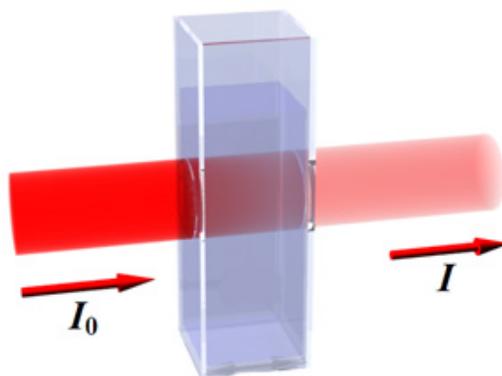
Un spectre UV-visible est constitué par la représentation de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. En pratique, on obtient un spectre constitué de bandes larges : chaque bande est caractérisée par la longueur d'onde λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale. Si λ_{max} appartient au domaine du visible, le composé est coloré : sa

couleur est la couleur complémentaire de la radiation qu'il absorbe (couleur diamétralement opposée sur le cercle chromatique).

Voici la courbe d'absorbance d'une solution de permanganate de potassium



L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (I_0).



La nature du solvant, le pH de la solution, la température, les hautes concentrations électrolytiques, et la présence de substances interférentes peuvent influencer les spectres d'absorption des composés.

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde

donnée est proportionnelle à sa concentration et la distance parcouru par la lumière dans celle-ci.

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum_i \epsilon_i l C_i$$

où

- ϵ est le coefficient d'absorption molaire. Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température. Cette constante représente une propriété moléculaire fondamentale dans un solvant donné, à une température et une pression donnée

- l est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée

- C est la concentration molaire de la solution

Application en chimie : courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.

La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'absorption molaire est connu.

En pratique, on se limite à une espèce colorée de concentration C tel que

$$A = \epsilon l C = k C$$

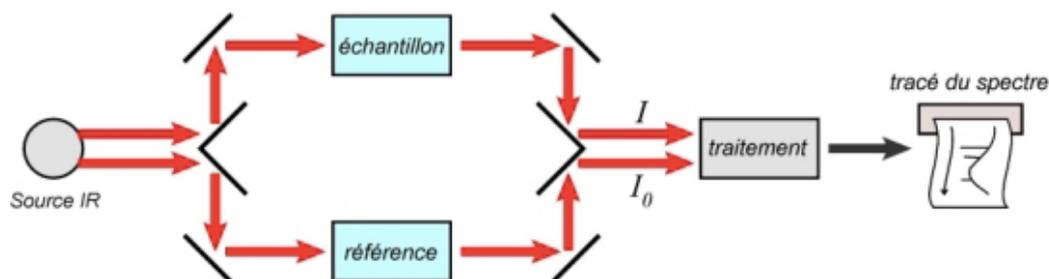
9.2 Spectrométrie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge met en jeu des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 16 μm . La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). L'absorption de ces radiations correspond à des transitions vibrationnelles : élongation ou déformation. Les fréquences de résonance peuvent être dans une première approche liées à la force de la liaison, et aux masses atomiques de terminaison. Donc, la fréquence des vibrations peut être associée à une liaison particulière. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions

Les spectrophotomètres sont le plus souvent à transformée de Fourier car l'intensité lumineuse reçue est améliorée ainsi que le rapport signal/bruit de fond.

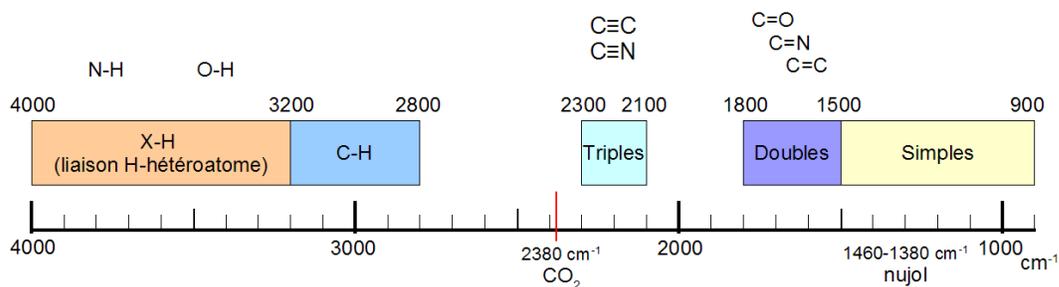
Ils comportent 5 parties :

- la source IR
- l'interféromètre
- le compartiment à échantillon
- le détecteur
- l'enregistreur



Un spectre IR est constitué par la représentation en pourcentage de la transmission en fonction du nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ exprimé en cm^{-1} (inverse de la longueur d'onde) sur un axe orienté sur la gauche. Les bandes d'absorption sont dirigées vers le bas. On distingue deux grandes régions.

La région $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ contient les bandes de vibration des principaux groupes caractéristiques. Ces bandes ou ces pics sont caractérisés par leur position, leur forme et leur largeur. Des tables fournissent le nombre d'onde correspondant aux différentes fonctions et permettent leur identification. La région $1500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ est plus complexe et difficile à interpréter dite des "empreintes digitales". Il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis. Elle ne sera pas prise en compte par la suite avec les élèves de terminale.



Les relations entre les bandes d'absorption et la structure moléculaire font l'objet d'une importante bibliographie permettant d'indexer les spectres.

Table des groupes caractéristiques :

Table spectroscopique IR simplifiée :

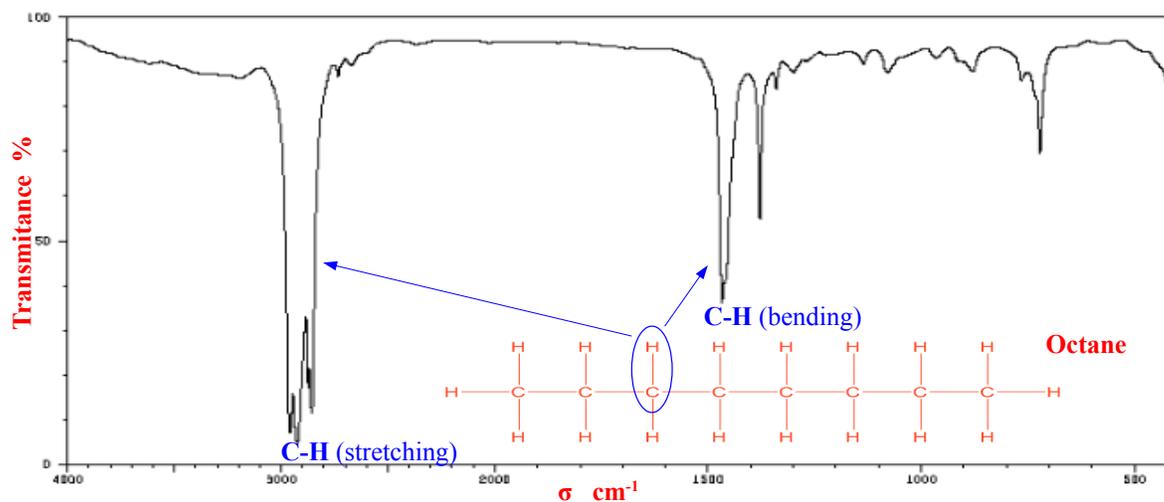
Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C _{tri} - H	3000 - 3100	moyenne
C _{tét} - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

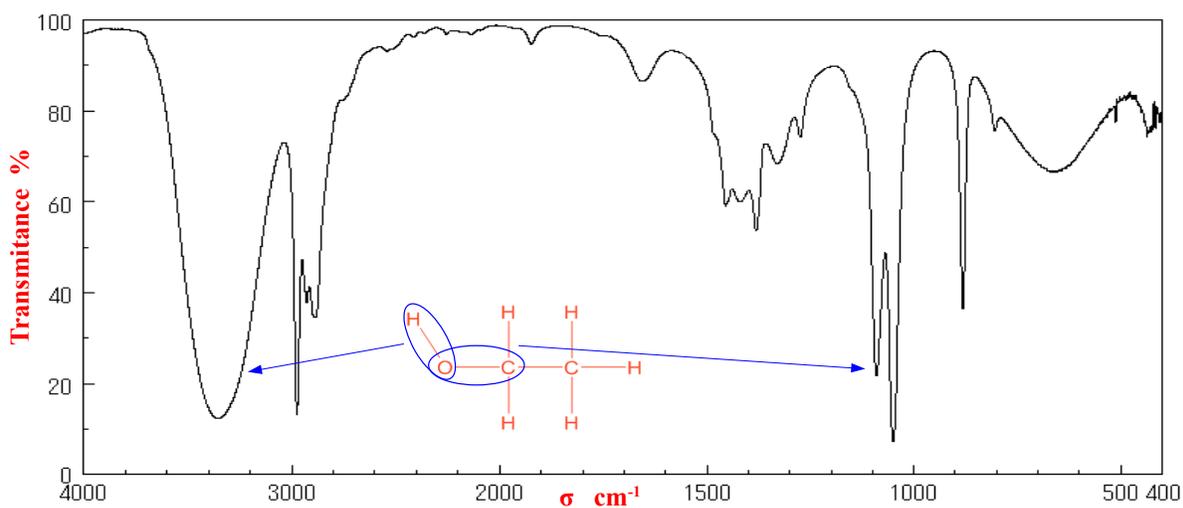
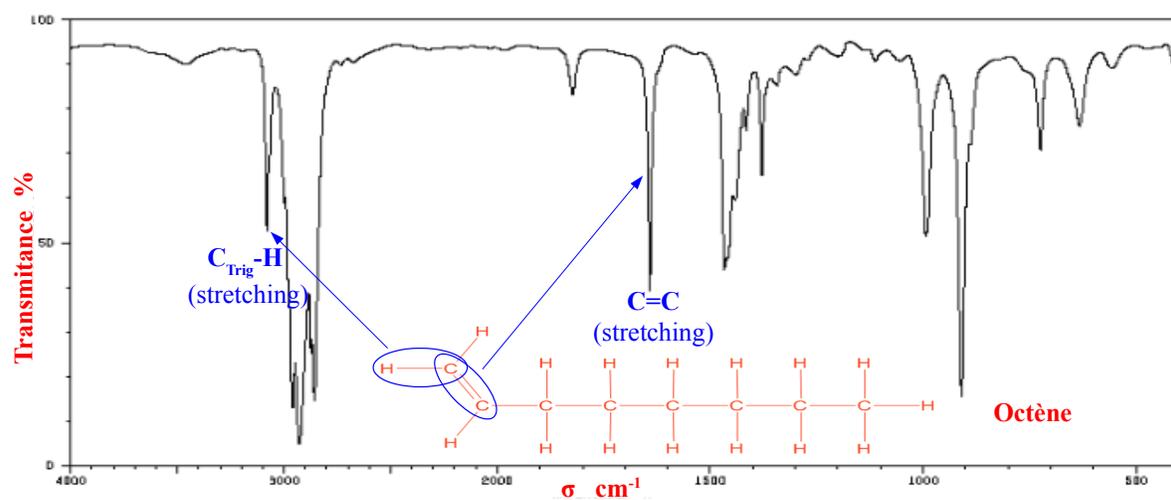
Remarque :

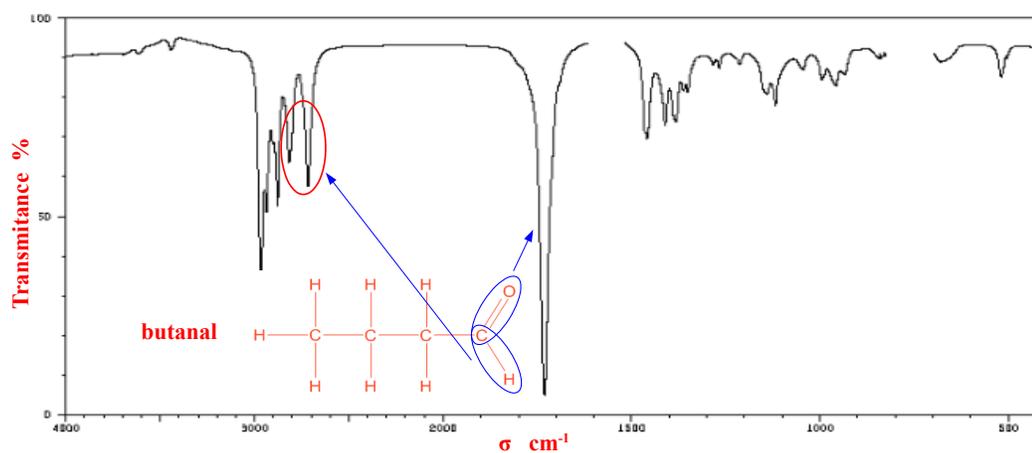
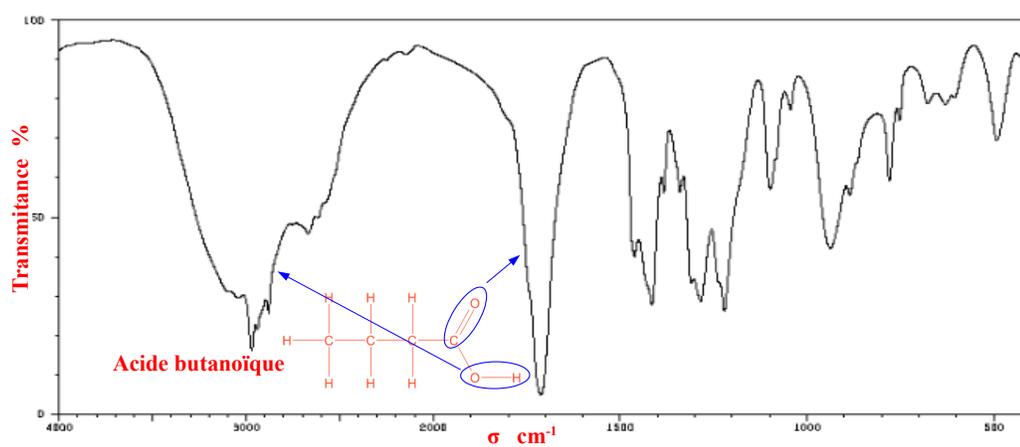
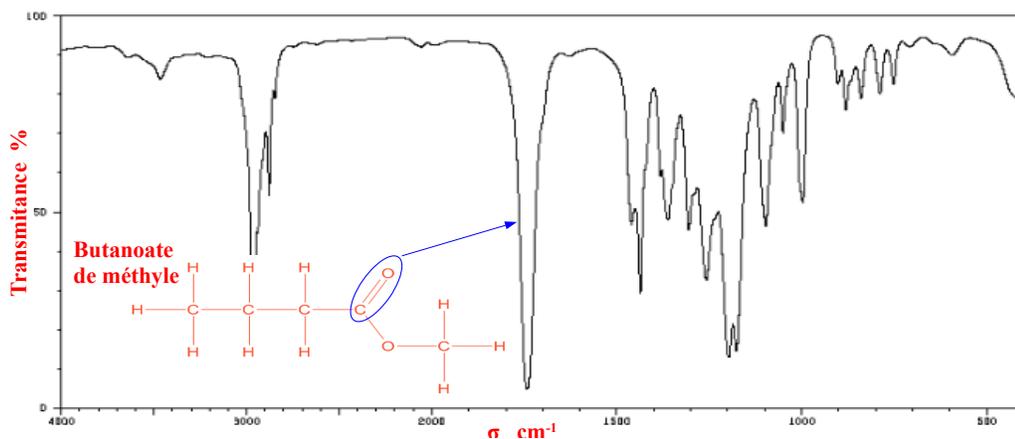
C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

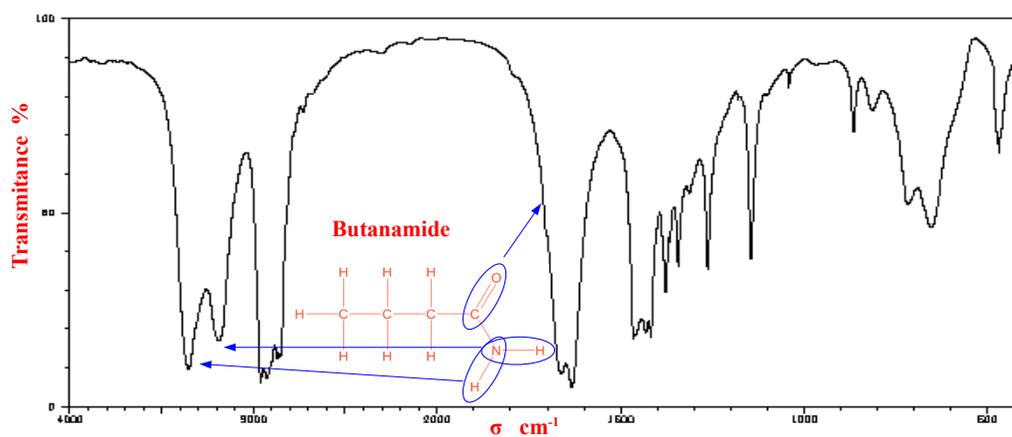
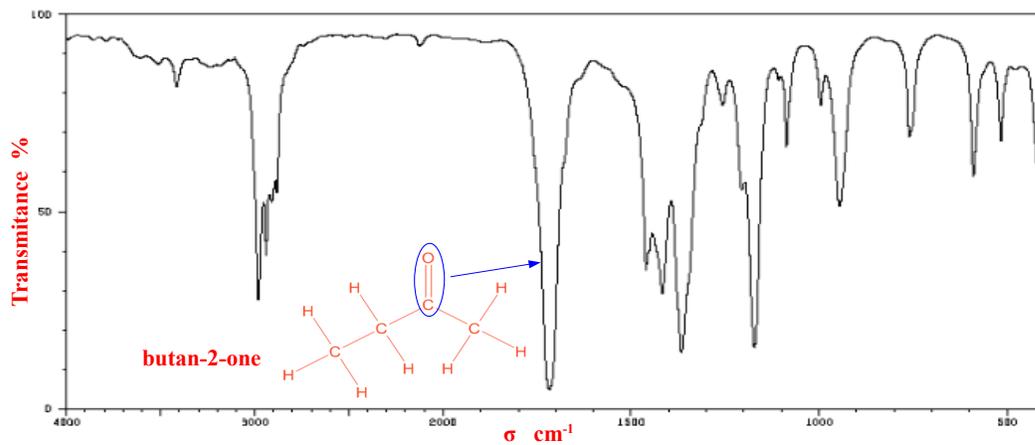
C_{tét} signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

Exemples :

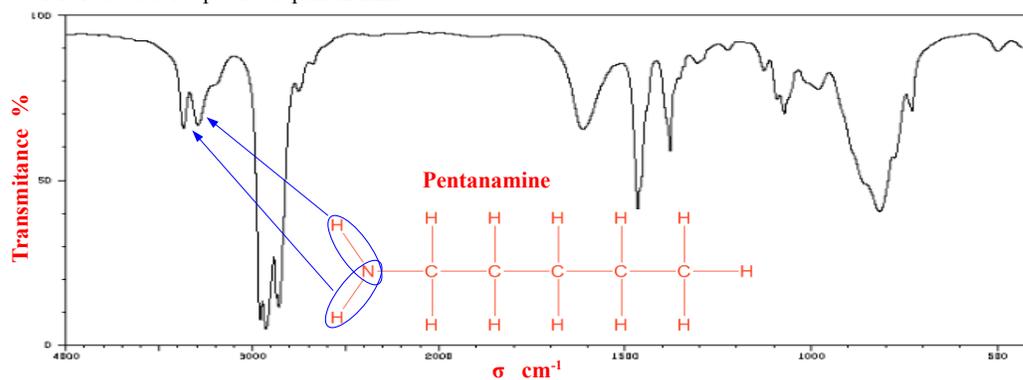








Voici ci-dessous le spectre de pentanamine.



9.3 Spectrométrie RMN

9.3.1 Principe

Les noyaux d'hydrogène appelés protons peuvent être assimilés à de petits aimants : placés dans un champ magnétique, ils peuvent s'orienter selon deux directions correspondant à deux niveaux d'énergie différents. La RMN du proton exploite les transitions énergétiques des noyaux d'hydrogène placé dans un champ électromagnétique et soumis à un rayonnement appartenant au domaine des radiofréquences de longueur d'onde comprises entre 10^{-1} et 10^3 m. L'absorption conduit à une transition niveau le plus bas vers le niveau le plus haut : ce phénomène est appelé résonance.

Les noyaux d'hydrogène se comportent alors comme des "boussoles" et s'alignent parallèlement ou antiparallèlement au champ magnétique suivant deux niveaux d'énergie qui dépendent de B et de l'environnement des noyaux. Le tube est ensuite soumis à une onde électromagnétique de fréquence variable (onde radio). Quand l'énergie de cette onde correspond exactement à la différence d'énergie entre les états de faible et de haute énergie, elle est absorbée par certains noyaux qui se retrouvent dans un état d'énergie excité. Ils retombent ensuite dans leur état d'énergie stable par un phénomène de relaxation, en émettant un rayonnement de fréquence ν . C'est ce rayonnement que le spectromètre détecte et qu'il restitue sous forme de spectre.

L'environnement électronique de chaque noyau est alors caractérisé par une constante d'écran pour chaque noyau qui contiendra des contributions des deux effets dia- et paramagnétique et le champ local ressenti est donné par

$$B_{Local} = B_0(1 - \sigma)$$

La fréquence de résonance de chaque noyau dépendra donc directement de la constante d'écran :

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

Une transformée de Fourier de ce signal oscillant (qui est une analyse fréquentielle de ce signal oscillant) donne le spectre RMN. Si tous les noyaux d'hydrogène de la molécule étaient strictement équivalents, la résonance se produirait pour tous à la même fréquence et la méthode n'aurait aucun intérêt. Mais tous les protons ne se comportent pas de la même manière, suivant leur environnement dans la molécule : la fréquence de résonance ne se produit pas exactement à la même valeur. On fait donc varier la fréquence ν du

champ "perturbateur" de sorte que l'on provoque la résonance successive de tous les protons "équivalents".

On obtient un spectre de raies où sont positionnées, pour les différentes fréquences de résonance observées, les énergies absorbées lors des transitions provoquées pour chaque ensemble de protons équivalents.

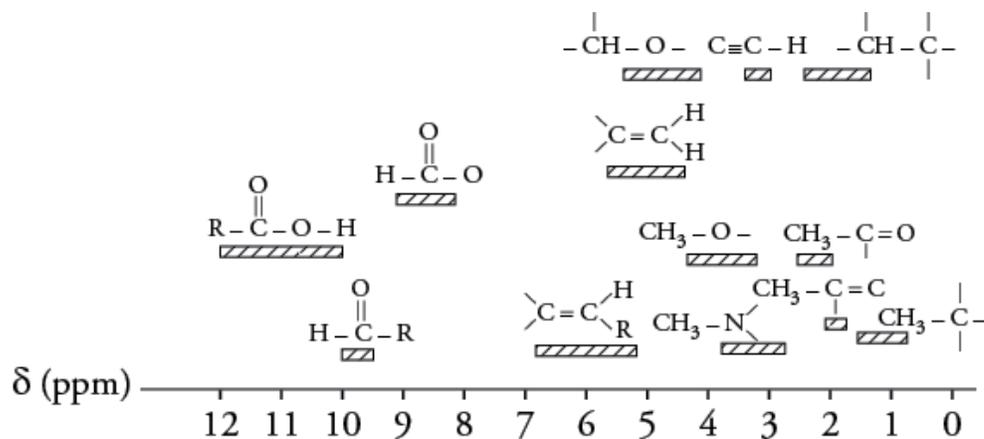
9.3.2 Le déplacement chimique

La différence de fréquence δ induite par les différents environnements électroniques est généralement appelée déplacement chimique, et il est pratique de la définir par rapport à une référence arbitraire et de l'exprimer en "ppm" en utilisant la relation suivante :

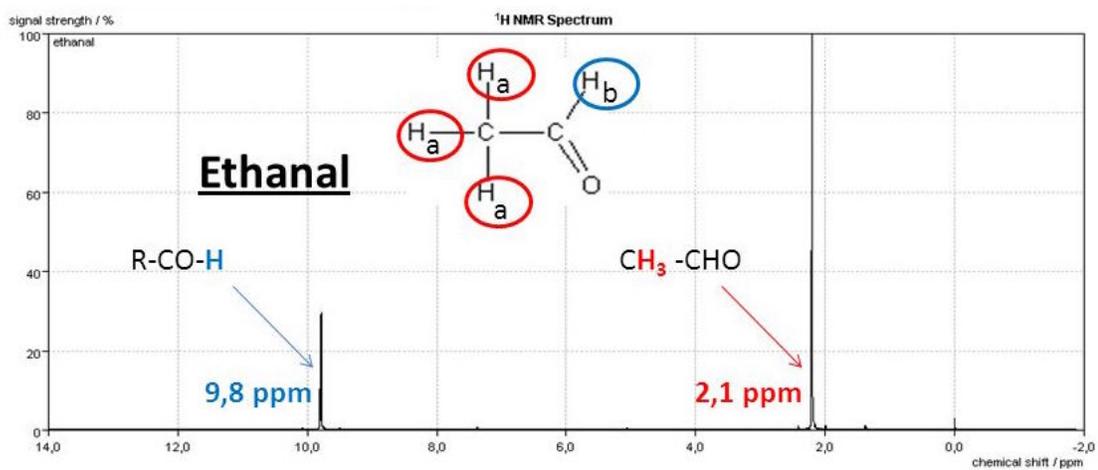
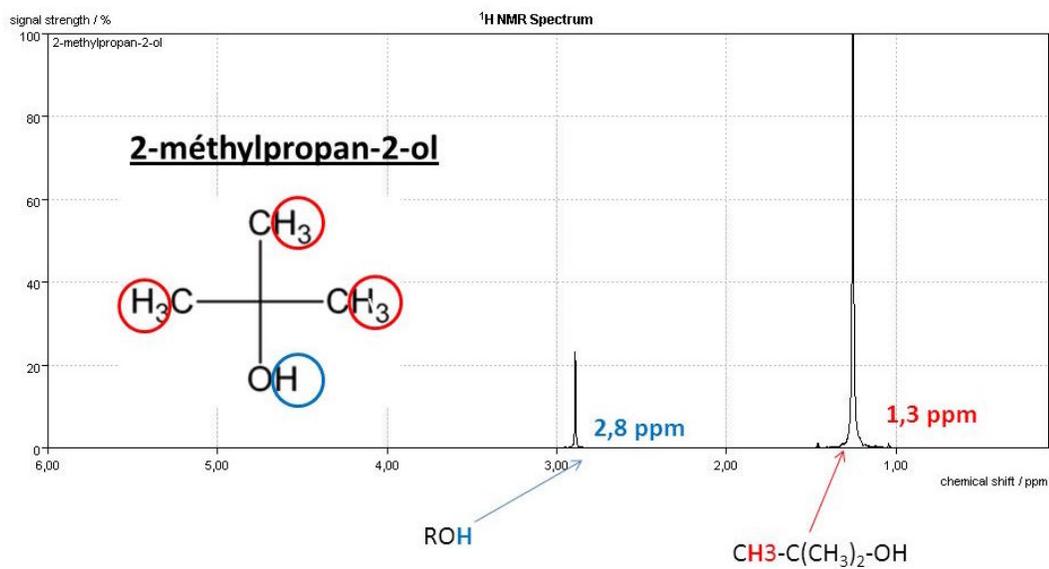
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6$$

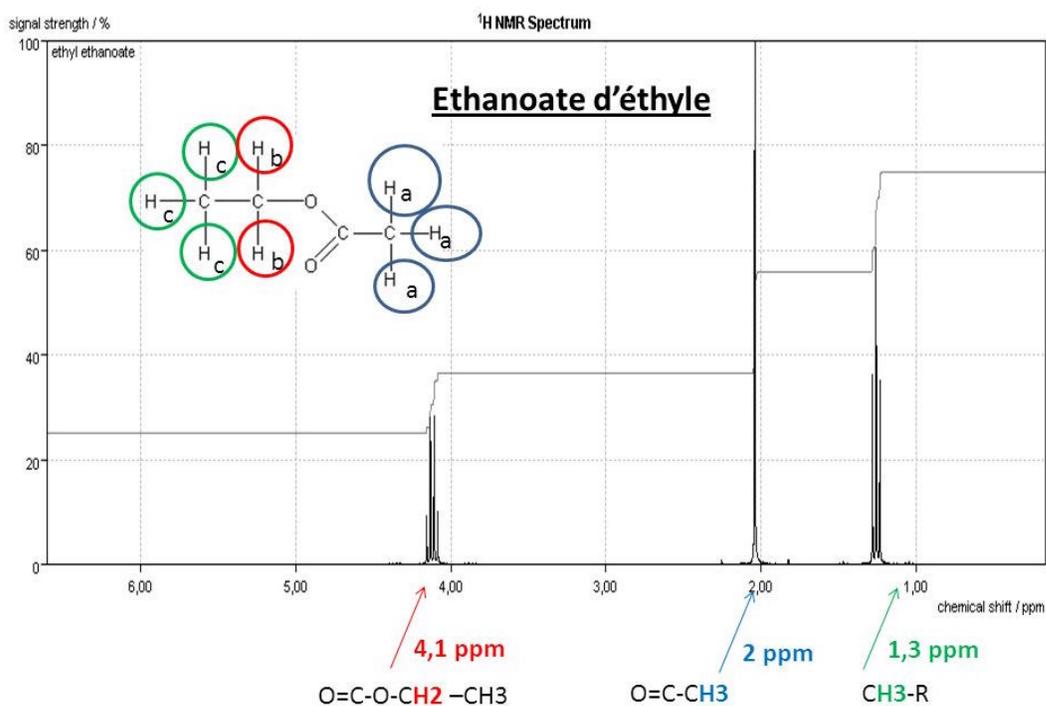
La référence choisie dépend de l'isotope étudié. Le tétraméthylsilane (ou TMS) est choisi en général.

Les gammes de déplacement chimique sont très diverses suivant les isotopes étudiés. Les ordres de grandeur de ces gammes sont donnés dans le tableau ci-dessus.



Exemples :





9.3.3 Les protons équivalents

Tous les atomes d'hydrogène ne résonnent pas à la même fréquence. Les protons ayant des environnements différents résonnent à des fréquences différentes, et réciproquement les protons possédant le même environnement chimique résonnent à la même fréquence : ils sont dits **équivalents**.

Dans une molécule, les noyaux des atomes d'hydrogène sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique. Des protons équivalents sont représentés par le même signal sur le spectre. Par conséquent, le nombre de signaux dans un spectre de RMN est égal au nombre de groupes de protons équivalents dans la molécule étudiée.

Règle : En première approximation, on pourra considérer que des atomes d'hydrogène sont équivalents si

- Ils sont liés à un même atome de carbone engagé uniquement dans des liaisons simples.
- Ils sont liés à des atomes différents mais il existe entre eux une relation de symétrie simple.

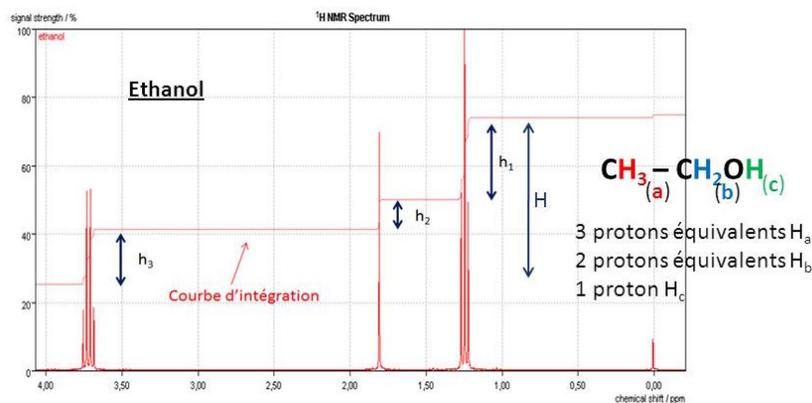
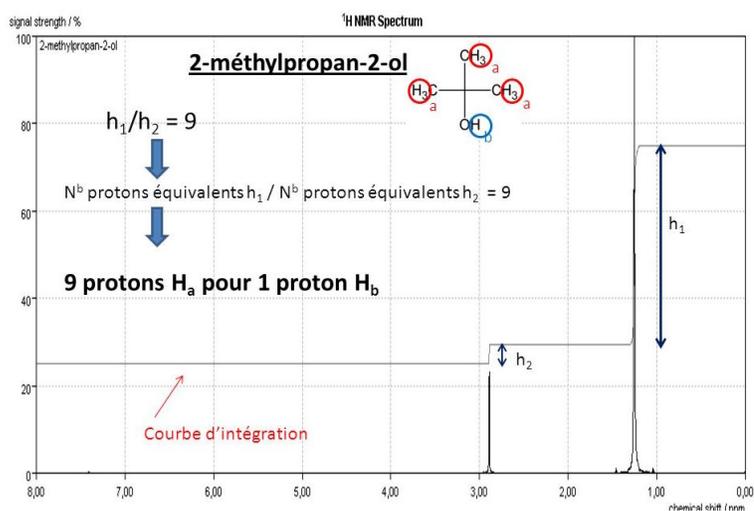
9.3.4 La courbe d'intégration

La **courbe d'intégration** donne le nombre de protons de chaque type.

L'aire sous la courbe d'un signal de RMN est proportionnelle au nombre de protons responsables de ce signal. La courbe d'intégration du spectre est constituée de paliers.

La hauteur de chaque saut vertical de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.

Exemples :



La hauteur H correspond à 6 H.

Par produit en croix, on trouve que :

- h_1 correspond à 3 protons, donc : CH_3
- h_2 correspond à 1 proton, donc : OH
- h_3 correspond à 2 protons, donc : CH_2

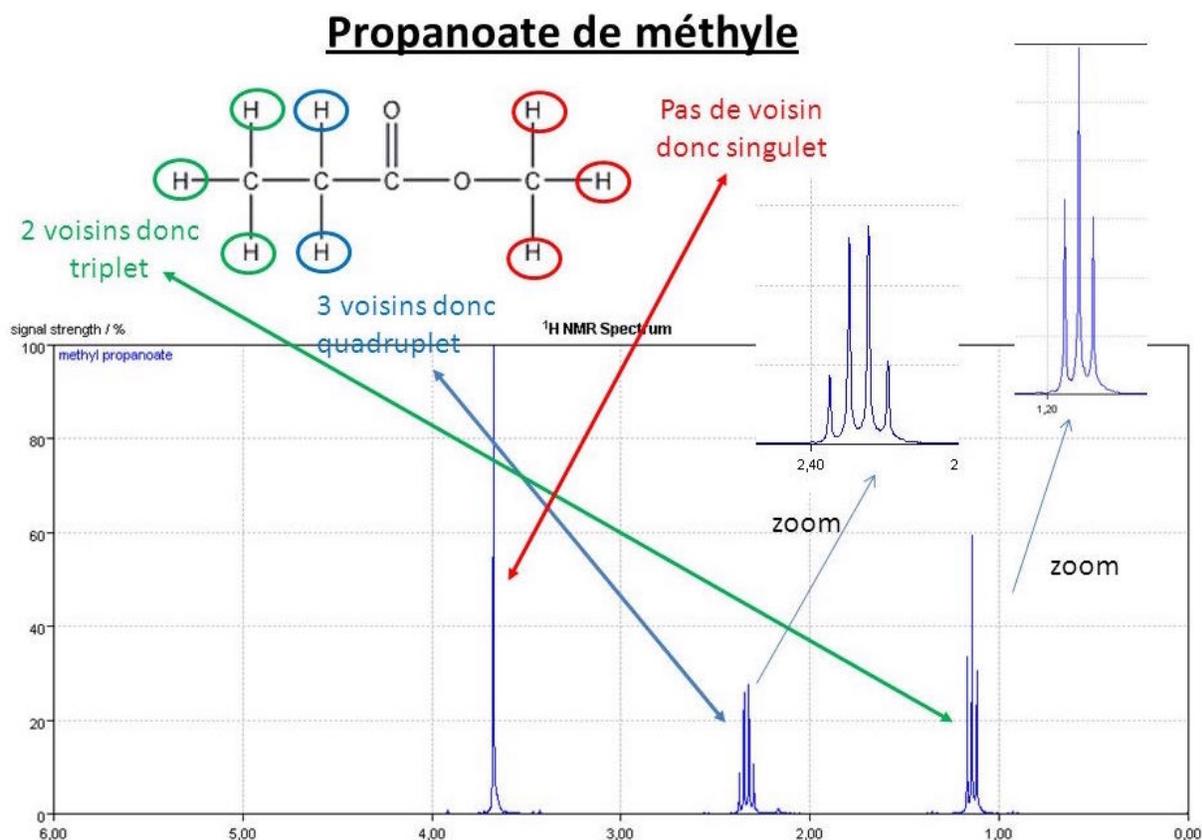
9.3.5 La multiplicité

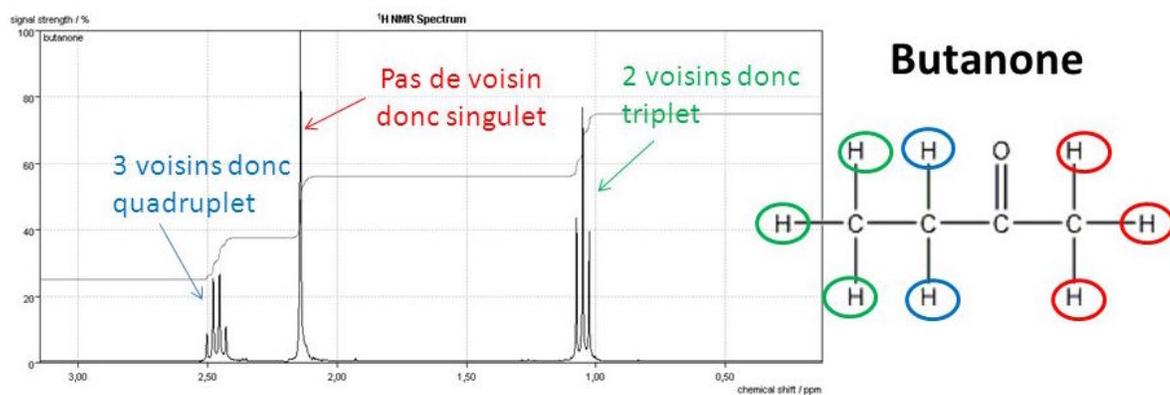
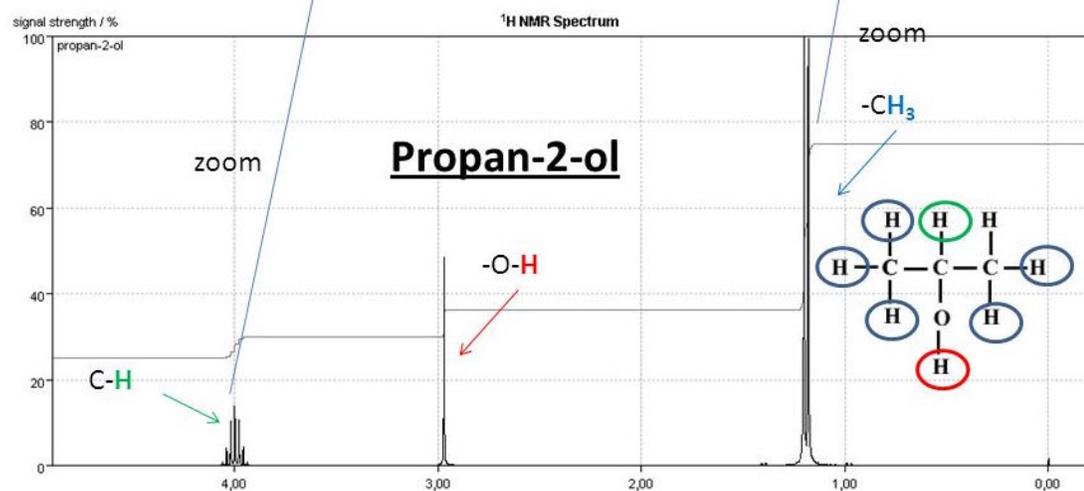
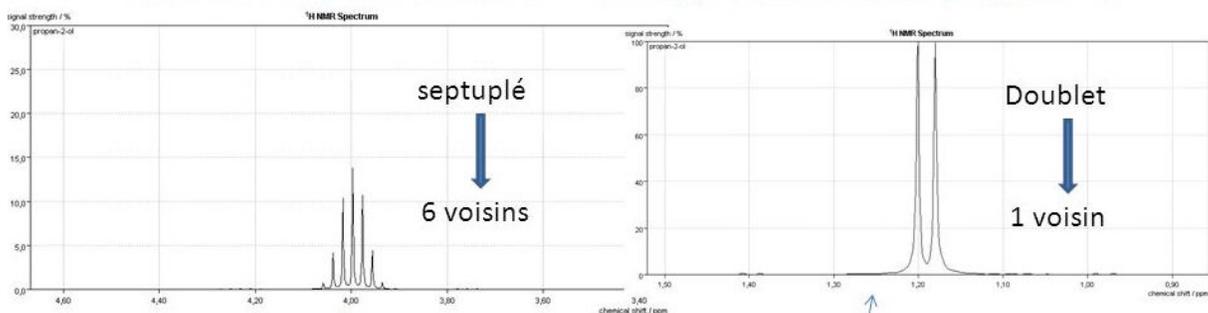
La **multiplicité** renseigne sur le nombre de protons voisins du proton étudié. Le signal de résonance peut comporter plusieurs pics et est alors appelé multiplet. Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre des protons voisins non équivalents.

Définition : Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples.

Lorsqu'un proton ou un groupe de protons équivalents possèdent n protons voisins équivalents et éloignés de trois liaisons, le signal obtenu est constitué de $(n + 1)$ pics appelés $(n + 1)$ -uplets.

Exemples :





9.3.6 Méthode d'analyse des spectres RMN

Pour attribuer son spectre de RMN à une molécule, il faut :

- repérer dans la molécule les groupes de protons équivalents (le nombre de groupes est égale au nombre de signaux),
- déterminer les protons qui sont couplés et en déduire la forme des signaux en appliquant la règle des $(n + 1)$ uplet,
- déterminer le nombre de protons correspondant à chaque signal grâce à la courbe d'intégration,
- attribuer son déplacement chimique à chaque groupe de protons de la molécule,
- vérifier à l'aide de la table de données que les déplacements chimiques correspondent bien aux groupes caractéristiques.

Lorsque des protons sont proches d'un groupe électronégatif (C=O, -NH-, -NH₂, -OH, -O-), leur déplacement chimique peut-être supérieur à celui indiqué dans les tables de données.

Leçon de chimie n° 10

Du macroscopique au microscopique en synthèse organique



Bibliographie

- *Physique Chimie Terminale S*, Hachette, p. 280
- *Physique Chimie Terminale S*, Belin, p. 268
- *Physique Chimie Terminale S*, Bordas, 306
- *Physique Chimie Terminale S*, Nathan, p. 303

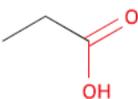
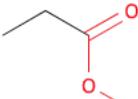
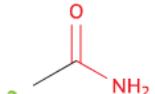
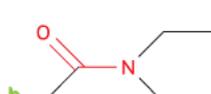
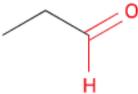
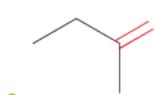
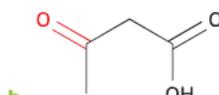
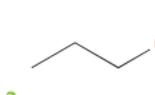
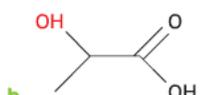
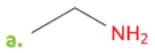
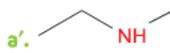
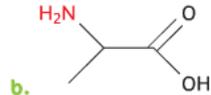
Introduction :

La chimie organique est l'étude des molécules organiques et de leurs transformations au cours des réactions chimiques. Cette étude peut être menée à l'échelle macroscopique, en observant les réactifs et les produits d'une réaction ; une compréhension plus approfondie des transformations peut être obtenue en étudiant le déroulement microscopique par le prisme de la modélisation des mouvements de doublets d'électrons...

10.1 Aspect macroscopique

10.1.1 Groupes caractéristiques

Les propriétés des composés organiques (réactivité, solubilité...) sont dues, entre autres, à la présence de groupes d'atomes appelés groupes caractéristiques. Leur identification permet de classer les molécules en familles chimiques aux propriétés similaires.

Fonction	Formule topologique	Nomenclature
Acide carboxylique		Acide propanoïque
Ester		Propanoate de méthyle
Amide	 	a. Éthanamide b. N-méthyl, N-éthyléthanamide
Aldéhyde		Propanal
Cétone	 	a. Butan-2-one (le groupe C=O est prioritaire ou seul) b. Acide 3-oxobutanoïque ou Acide 3-cétobutanoïque (le groupe C=O est secondaire)
Alcool	 	a. Propan-1-ol (le groupe —OH est prioritaire) b. Acide 2-hydroxypropanoïque (le groupe —OH est secondaire)
Amine	  	a. Éthanamine (le groupe —NH ₂ est prioritaire) a'. N-méthyléthamine (le groupe —NH ₂ est prioritaire) b. Acide 2-amino-propanoïque (le groupe —NH ₂ est secondaire)

10.1.2 Modifications au cours d'une transformation chimique

L'analyse des noms des réactifs et des produits d'une réaction permet de déterminer le type de modification mis en jeu.

Lors de la réaction chimique, la transformation d'une molécule peut concerner ses groupes caractéristiques, sa chaîne carbonée ou encore les deux à la fois.

10.1.3 Catégories de réaction

L'analyse des noms des réactifs et des produits d'une réaction permet de déterminer le type de modification mis en jeu.

Lors de la réaction chimique, la transformation d'une molécule peut concerner ses groupes caractéristiques, sa chaîne carbonée ou encore les deux à la fois.

Substitution

Une substitution est une réaction chimique au cours de laquelle un groupe d'atomes (groupe sortant) est remplacé par un autre (groupe entrant).

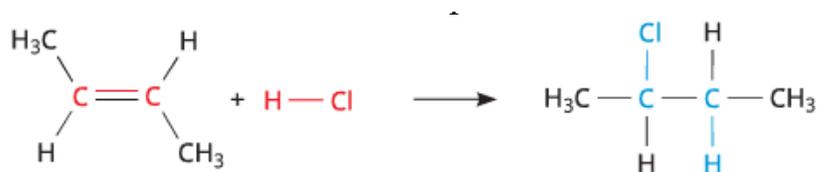
Au cours de la réaction de substitution suivante, la rupture de la liaison C-Cl permet le départ du groupe sortant Cl^- ; la formation de la liaison C-OH permet quant à elle l'arrivée du groupe entrant HO^- .



Addition

Une addition est définie comme une réaction chimique au cours de laquelle deux groupes d'atomes viennent se fixer sur les atomes initialement liés par une double ou triple liaison sans départ d'autres groupes d'atomes.

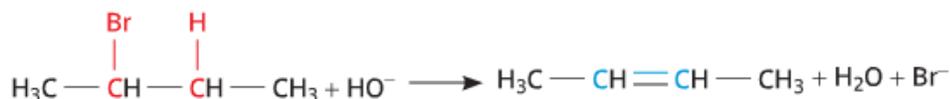
Au cours de l'addition ci-dessous, il y a rupture d'une liaison double $\text{C}=\text{C}$ et d'une liaison $\text{H}-\text{Cl}$. Il y a également formation de deux liaisons simples $\text{C}-\text{Cl}$ et $\text{C}-\text{H}$.



Elimination

Une élimination est définie comme une réaction chimique au cours de laquelle deux groupes d'atomes portés par des atomes voisins sont retirés d'une molécule sans arrivée d'autres groupes d'atomes. Il se forme alors une liaison multiple.

Au cours de la réaction ci-dessous, les deux liaisons simples C-Br et C-H sont rompues et une liaison double C=C est formée.



10.2 Aspect microscopique

Pour comprendre et modéliser les réactions, le chimiste organicien décompose les bilans macroscopiques tels que ceux vus ci-dessus dans le cas des addition, substitution et élimination en étapes. Chaque étape décrit le déplacement d'électrons et d'atomes provoquant la formation ou la rupture de liaisons. L'ensemble de ces étapes s'appelle un mécanisme réactionnel.

10.2.1 Polarisation des liaisons

Une liaison covalente simple est une mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes. Au sein de cette liaison, les deux électrons sont attirés vers l'atome le plus électronégatif et ne sont pas à équidistance des deux atomes. L'atome le plus électronégatif possède un excès d'électrons, représenté par une charge partielle négative δ^- . A l'inverse, l'atome le moins électronégatif présente un défaut d'électrons représenté par une charge partielle positive δ^+ . La liaison est alors dite polarisée.

La polarité d'une liaison se déduit des électronégativités des atomes impliqués. Nous considérerons que la liaison C-H n'est pas polarisée; à l'inverse, les liaisons $\delta^+\text{C} - \text{O}^{\delta-}$ et $+\delta\text{H} - \text{O}^{\delta-}$ le sont fortement.

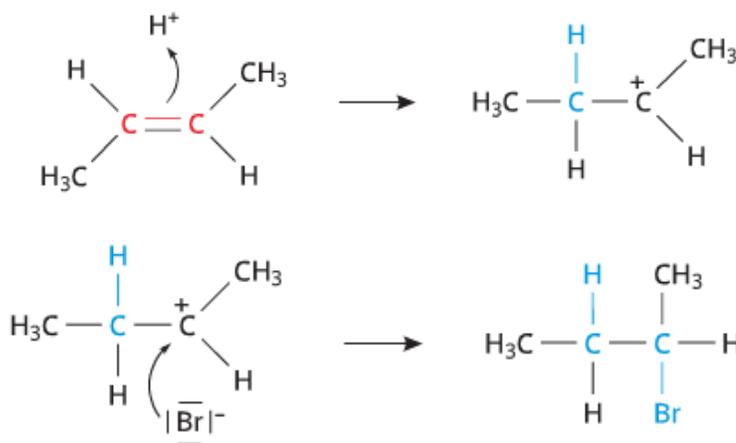
10.2.3 Représentation du mouvement d'un doublet d'électrons

Au cours d'une étape d'un mécanisme réactionnel, les mouvements de doublets d'électrons traduisant la formation et la rupture de liaisons chimiques sont représentés par des flèches courbes.

Lors de la formation d'une liaison covalente, les électrons vont du site donneur vers le site accepteur de doublet d'électrons. Ce mouvement se représente à l'aide d'une flèche courbe allant du site donneur vers le site accepteur.

Lors de la rupture d'une liaison covalente, les électrons de la liaison rompue vont vers l'atome le plus électronégatif. Ce mouvement se représente à l'aide d'une flèche courbe allant de la liaison à rompre vers l'atome le plus électronégatif.

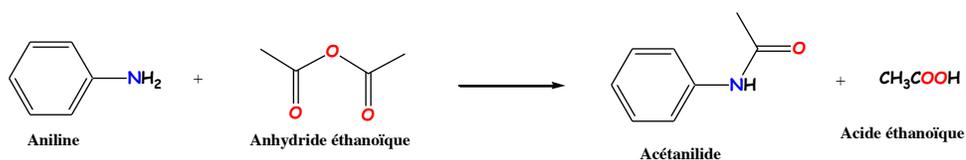
Exemple : Mécanisme réactionnel de l'addition du bromure sur un alcène



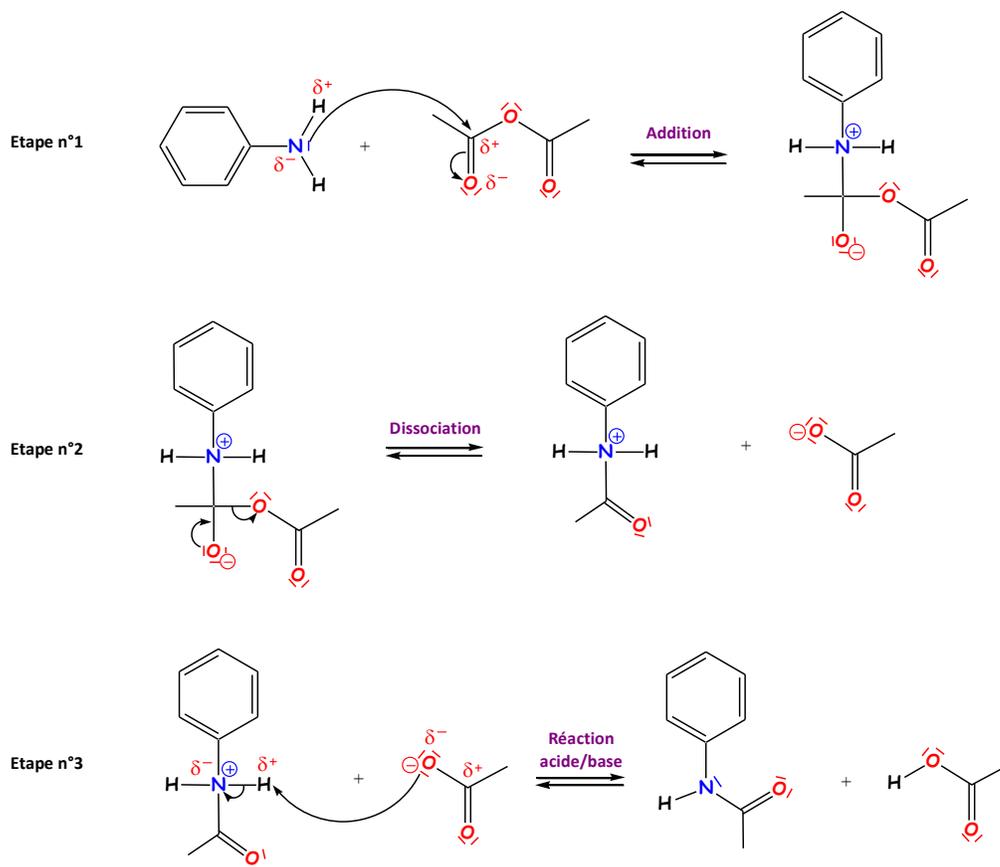
10.3 Exemples de synthèse organique

10.3.1 Synthèse de l'acétanilide

Bilan macroscopique

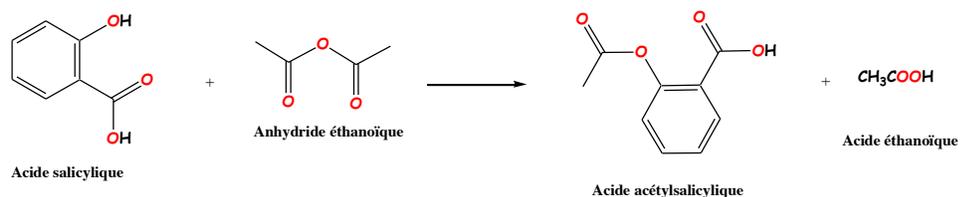


Approche microscopique : mécanisme réactionnel

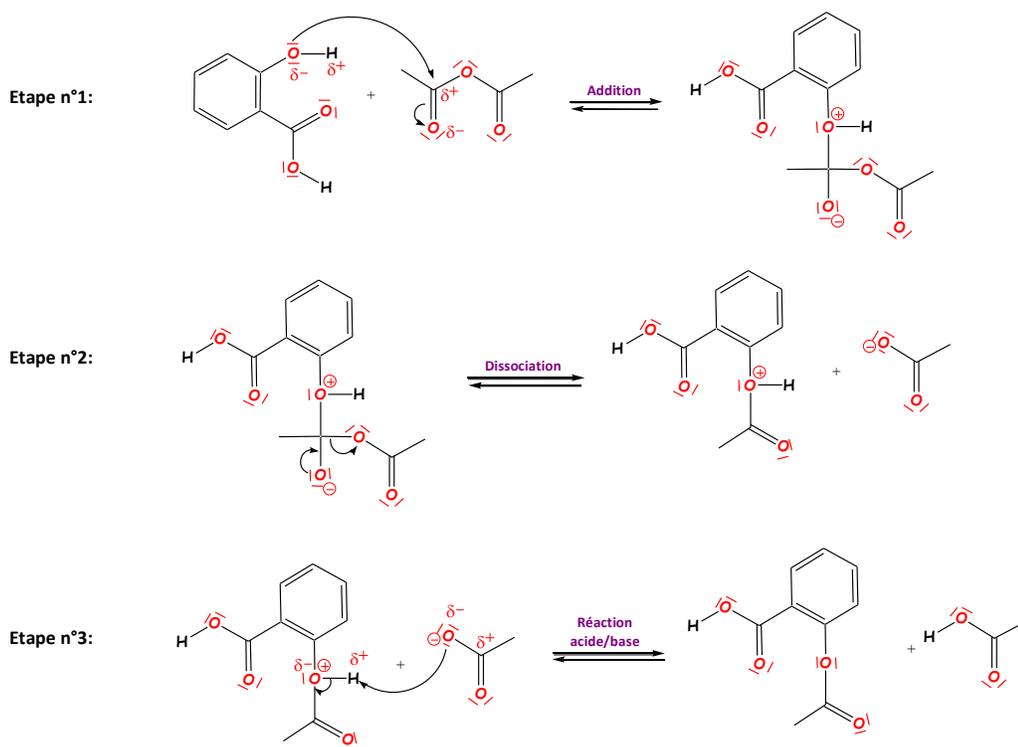


10.3.2 Synthèse de l'acide acétylsalicylique

Bilan macroscopique

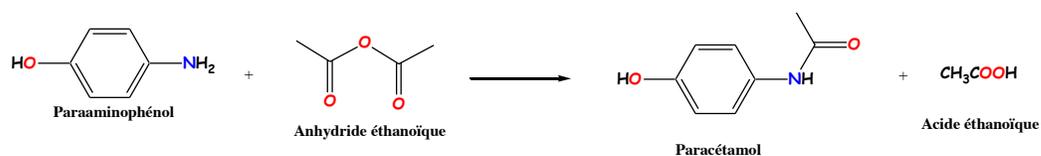


Approche microscopique : mécanisme réactionnel

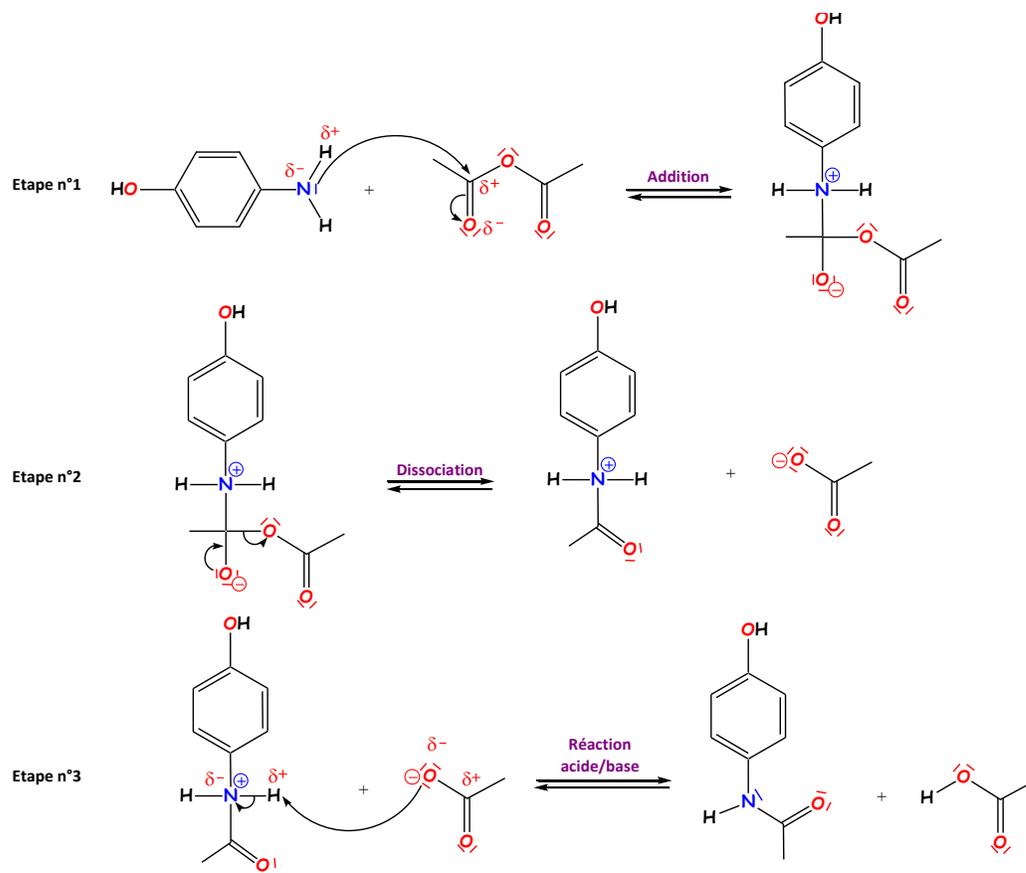


10.3.3 Synthèse du paracétamol

Bilan macroscopique



Approche microscopique : mécanisme réactionnel



Capteurs électrochimiques



Bibliographie

- *Physique Chimie Terminale STL-STI2D*, Hachette
- *Physique Chimie Terminale STL-STI2D*, Delagrave
- *Physique Chimie Terminale STL-STI2D*, Nathan
- *Chimie générale*, Le Maréchal, p. 206

11.1 Rappels et généralités

11.1.1 La formule de Nernst

On peut calculer le potentiel d'électrode d'un couple redox (en équilibre électrochimique) à l'aide de la formule de Nernst (formule qui se démontre à partir de la thermodynamique en utilisant l'enthalpie libre G).

Soit la réaction, $\alpha\text{Ox} + ne^- = \beta\text{Red}$

On a :

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta}$$

avec $\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$, E^0 le potentiel redox dans les conditions standards, a_{ox} et a_{red} les activités de Ox et Red.

Dans le cas des solutions diluées, $a_{ox} = \frac{[Ox]}{C^0}$ et $a_{red} = \frac{[Red]}{C^0}$ avec $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans le cas d'un solide, $a_i = 1$.

Dans le cas d'un gaz, $a_i = \frac{P_i}{P^0}$ avec $P^0 = 1 \text{ bar}$.

A 25 °C, le facteur $\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln$ peut être remplacé par $\frac{0,06}{n} \log$. On alors,

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta}$$

11.1.2 Aspects généraux

Les capteurs électrochimiques permettent de mesurer des tensions (différence de potentiel) afin d'accéder à des informations relatives à la composition des systèmes physico-chimiques. On se limitera ici au cas des solutions aqueuses, éventuellement en contact avec des phases solides ou gazeuses. Le lien potentiel-composition est établi via la formule de Nernst, ce qui suppose qu'elle soit applicable. Autrement dit, il faut que le système soit à l'équilibre physico-chimique au moment de la mesure. Ceci appelle deux remarques importantes :

- Le suivi cinétique par potentiométrie n'a de sens que si l'évolution est suffisamment lente pour qu'on puisse considérer un quasi-équilibre à chaque instant.
- Toute mesure en présence d'air est nécessairement hors-équilibre, sinon le potentiel de la solution serait imposé par l'équilibre O_2/H_2O . Il est donc préférable de désaérer les solutions avant de faire les mesures par barbotage de gaz inerte et de maintenir une atmosphère inerte au-dessus de la solution. Pour bon nombre de mesures, on ne le fait pas car l'équilibre entre O_2 et H_2O étant lent à s'établir, le potentiel de la solution est imposé par d'autres facteurs, en particuliers ceux sur lesquels on cherche des informations. On retiendra néanmoins qu'un barbotage de gaz inerte peut permettre d'améliorer des mesures (en stabilisant le potentiel par exemple).

On peut réaliser des mesures de tension hors-équilibre dans le cadre de méthodes non stationnaires, avec des courants imposés. Dans ce cadre, la formule de Nernst ne s'applique pas et on doit raisonner sur des courbes de polarisation (courbes i-E).

La mesure d'une tension nécessite toujours deux électrodes : une électrode de mesure dont le potentiel est indicatif de la composition du système et une électrode de référence, de potentiel fixe (et en général connu). Dans le cas de mesures effectuées sur des piles de

concentration, on utilise deux électrodes de potentiel variable et pas d'électrode de référence.

11.2 Electrodes de mesure classiques

11.2.1 Electrodes métalliques de premières espèces

Elles sont constituées par un élément en contact avec une solution contenant un ion relatif à cet élément.

Une plaque métallique en fer, zinc ou cuivre peut constituer une électrode de mesure dont le potentiel est relié à la concentration des ions métalliques :

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln [M^{n+}]$$

Les électrodes d'argent rentrent dans ce cadre mais se présentent le plus souvent sous la forme d'un petit barreau d'argent implanté dans une structure en verre surmonté d'un dispositif de connexion.

Exemple :

Prenons l'argent en contact avec une solution contenant des ions Ag^+ .

On a

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \ln [\text{Ag}^+]$$

Utilisation :

On l'associe à une électrode de référence (une ECS protégée) pour former une pile dont on lit la f.e.m. au potentiomètre (qui est un voltmètre). Elle indique alors la concentration en ions Ag^+ dans la solution.

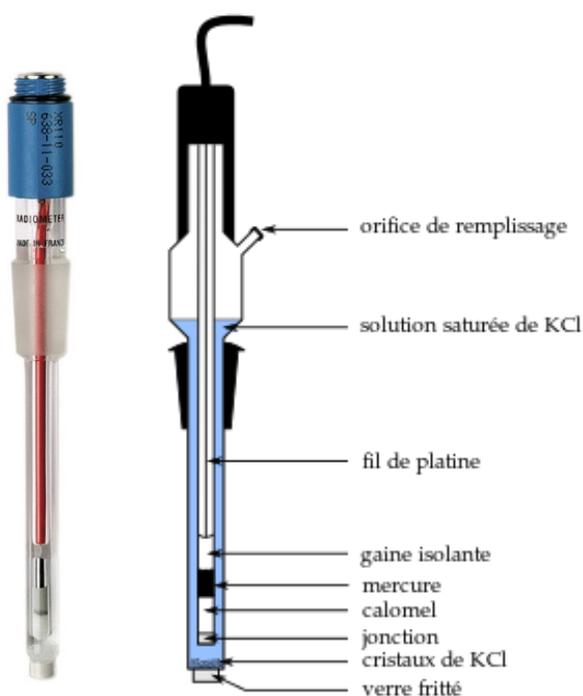
11.2.2 Electrodes de seconde espèce

Elles sont constituée par un métal recouvert d'un sel ou d'un oxyde peu soluble de ce métal plongeant dans une solution contenant l'anion du sel (ou des ions hydroxyde).

Une électrode de référence doit avoir un potentiel fixe, de préférence connu, le temps de la durée de l'expérience. En général, ce potentiel dépend de la température (notamment via

le E du couple redox qui y est impliqué et via le facteur RT/F). Elle ne doit pas réagir avec le système.

Electrode au calomel saturée (ECS) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Cl}^-$



Elle fait intervenir le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})$ (calomel : Hg_2Cl_2). Le calomel est formé par la réaction : $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Le produit ionique s'écrit : $K_s = [\text{Hg}_2^{2+}]^2 [\text{Cl}^-]^2$

Son potentiel est donné par la formule de Nernst :

$$E = 0,80 + 0,03 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]^2}$$

L'électrode au calomel saturée est une électrode de référence. Son potentiel est constant et vaut $E_{ECS} = 0,246 \text{ V}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

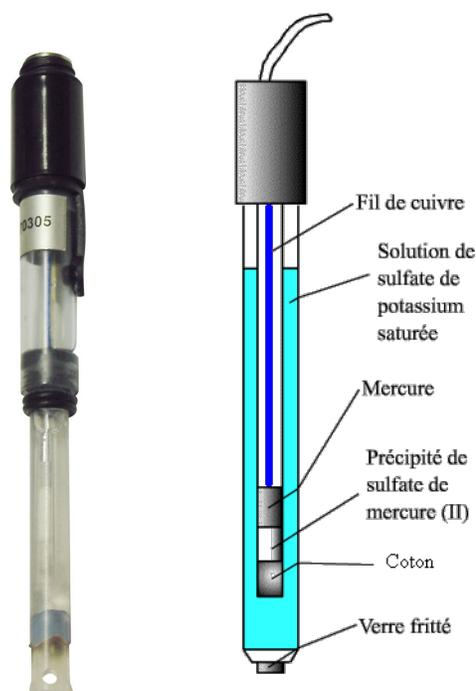
Le potentiel est maintenu fixe (à T donné) en maintenant la concentration en chlorure

constante par saturation de l'électrode en KCl. Dans ce cas $[Cl^-] = s = \text{cste}$ à une température donnée.

A chaque fois qu'on veut faire une pile, l'ECS sert alors de demi-pile de référence. Mais lors de son emploi il faut s'assurer que les ions de la solution ne réagissent pas avec les ions Cl^- , par exemple les ions Ag^+ forment un précipité de $AgCl$ qui endommagerait l'électrode.

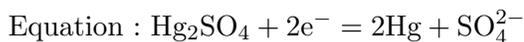
Remarque : c'est l'électrode qui est saturée, pas le calomel !

Électrode au sulfate mercureux (ESM)



Elle est utilisée en remplacement de l'ECS lorsque le milieu est susceptible d'interagir avec les constituants de l'ECS. C'est en particulier le cas en argentimétrie, où les ions chlorure peuvent réagir avec les ions argent.

Son principe est analogue à celui de l'ECS mais en remplaçant les chlorures par des sulfates. On sature l'électrode avec du sulfate de potassium. Elle est d'apparence comparable, souvent avec une gaine bleue à la place de la gaine rouge usuelle des ECS.



$$E = E^0 + 0,03 \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

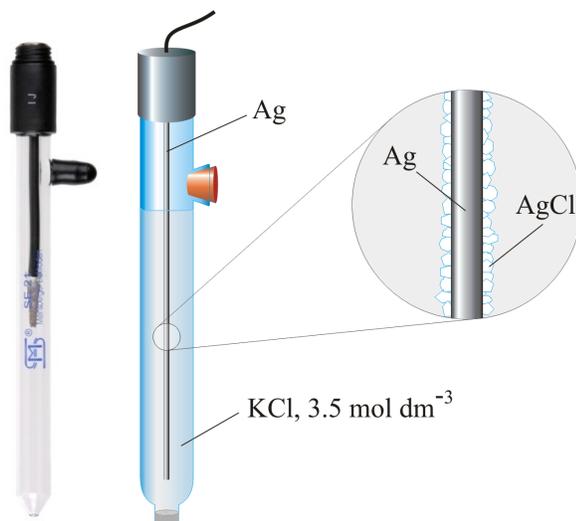
avec $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{cste}$ (solution saturée)

$$E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} = 0,65 \text{ V}$$

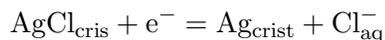
Remarque :

Elle ne peut pas être utilisée en argentimétrie et pour toute autre technique sensible aux ions chlorure ou argent. Pour éviter un contact direct entre l'électrode de référence et la solution d'étude, on peut la protéger par une allonge (ou sur-électrode) qu'on remplit d'une solution conductrice inerte (nitrate de potassium assez fréquemment). Ce dispositif crée des différences de potentiel supplémentaires et une électrode protégée peut avoir un potentiel différent de celui qu'on trouve dans les tables : il suffit de mesurer ce potentiel à l'aide d'une autre électrode de référence dans une solution conductrice.

Électrode argent-chlorure d'argent saturée



Les réglementations sur l'usage du mercure tendent à introduire l'utilisation d'électrodes de référence sans mercure. C'est le cas de l'électrode d'argent-chlorure d'argent saturée. Elle implique le couple $\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$:



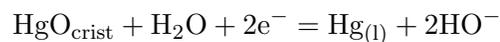
$$E = E^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

Cette électrode peut servir à mesurer la concentration des ions Cl^-

Son milieu est saturé en KCl de façon à maintenir la concentration de chlorure constante.

$$E_{\text{AgCl/Ag}} = 197 \text{ mV}$$

Electrode Hg/HgO(s)/HO^-



$$E = E_{\text{HgO/Hg}}^0 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{1}{[\text{HO}^-]^2}$$

11.2.3 Electrode de 3ème espèce



La plus couramment rencontrée est l'électrode de platine : petit fil de platine implanté dans une structure en verre surmonté d'un dispositif de connexion. Elle permet d'avoir des informations sur les couples redox dont les deux espèces sont dissoutes en solution, comme par exemple le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Prenons solution contenant $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Fe^{2+} et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Fe^{3+} .

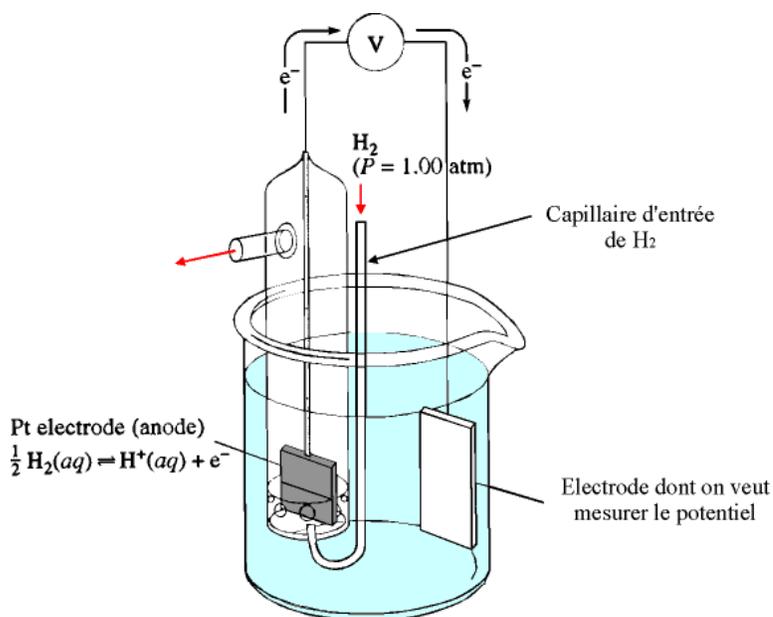
$$E = 0,77 + 0,06 \log \frac{10^{-2}}{10^{-3}} = 0,829 \text{ V}$$

On la distingue de l'électrode d'argent car le fil est en général fin alors que l'extrémité d'une électrode d'argent a un diamètre de quelques millimètres.

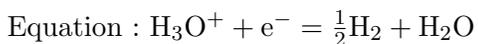
Les électrodes métalliques peuvent s'encrasser par adsorption ou oxydation. Il convient de les nettoyer avant chaque usage, au moins à l'eau distillée. En cas d'insuffisance de ce type de nettoyage, un lavage à l'acide peut s'avérer nécessaire. Il faut utiliser un acide qui n'attaque pas le métal.

11.3 Electrodes particulières

11.3.1 Electrode standard à hydrogène



Il s'agit de l'électrode de référence absolue, mettant en jeu le couple : H^+/H_2



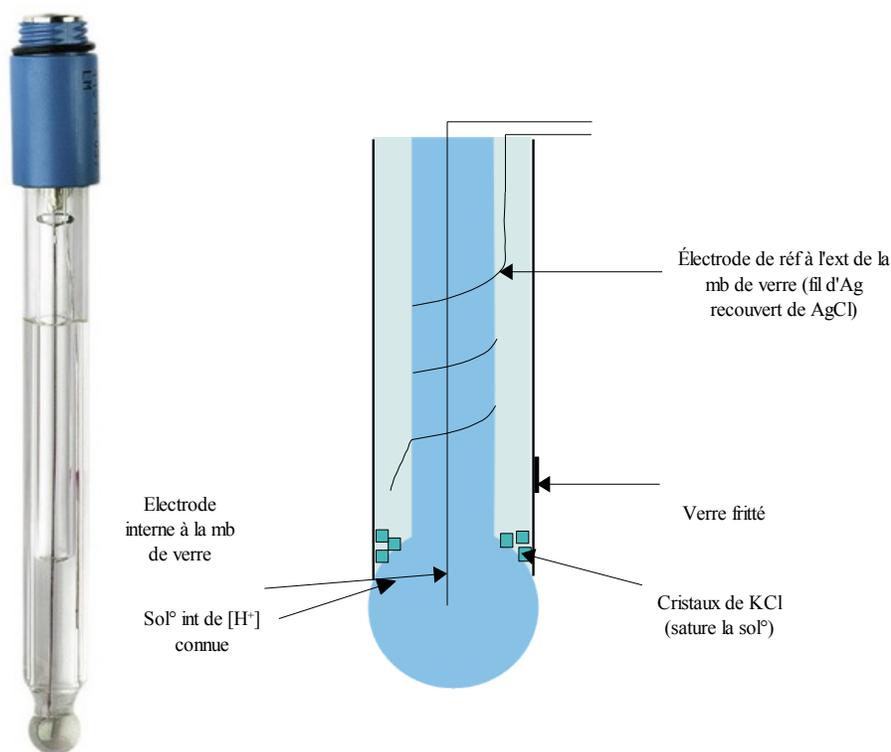
$$E = E_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + 0,06 \log \left[[\text{H}_3\text{O}^+] \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \right)^{-\frac{1}{2}} \right]$$

Dans le cas d'une ESH, $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$, $\text{pH} = 0$, $E_{H_3O^+/H_2} = 0 \text{ V}$

$$E_{H^+/H_2} = 0,00 \text{ V}$$

L'électrode de référence par essence est l'électrode standard à hydrogène.

11.3.2 Electrode de verre



L'électrode de verre est indicatrice de l'activité des ions $H^+(aq)$. Elle est utilisée avec un pH-mètre plutôt qu'un voltmètre classique. Cet appareil permet une conversion automatique de la mesure de tension en une valeur de pH. Il existe une relation affine entre pH et potentiel de l'électrode de verre, d'où la nécessité d'étalonner l'appareil avec deux solutions tampon (car deux paramètres dans la relation affine).

L'électrode de verre contient une solution d'acide chlorhydrique de pH fixée. Elle se termine par une petite boule de verre, de faible épaisseur ($\sim 50 \mu\text{m}$). Lorsqu'elle est immergée dans une solution de pH inconnue, il s'établit entre les parois interne et externe du verre une différence de potentiel qui est fonction linéaire du pH de la solution.

Il apparaît sur la membrane une ddp $E_m = E_{ext} - E_{int}$ qui dépend de $[H^+]_{ext}$ et donc du pH de la solution

$$E_m = E' + 0,06 \log [H^+] = E' - 0,06\text{pH}$$

Erreur alcaline : si $\text{pH} > 9$

Utilisation : Il faut disposer

- d'une électrode de référence
- d'une électrode de verre
- d'un microvoltmètre

Il existe des électrodes de verre combinées qui contiennent une électrode de référence interne (utilisant souvent le couple AgCl/Ag) en plus de l'électrode de mesure. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser une autre électrode de référence, contrairement à une électrode de verre classique où l'électrode de référence est indispensable.

Remarque :

Lors de mesures de potentiométrie, on note parfois certaines instabilités. Ceci peut venir du système lui-même, de la propriété des électrodes, ou de problème de connexion des câbles. Mais le cas le plus fréquemment rencontré reste l'oubli de branchement des électrodes...

Leçon de chimie n° 12

Molécules de la santé



Bibliographie

- *Chimie et médicaments*, Defranceschi, Ellipses
- *Physique Chimie 2nde*, Parisi, Belin

Introduction

Pour soigner la fièvre et les douleurs, de nombreux médicaments sont vendus en pharmacie. Comment choisir un médicament à l'aide de sa notice? Le pharmacien propose souvent le médicament générique. Quelle est la différence avec le médicament prescrit sur l'ordonnance? Sur la notice des médicaments, il y a toujours une rubrique "Mode et voie d'administration". En effet, l'espèce active doit être administrée sous la forme la mieux adaptée pour atteindre sa "cible" dans l'organisme. Que deviennent les médicaments absorbés? Les médicaments reposent sur environ 2 000 molécules qui sont souvent complexes. Différentes représentations ont été imaginées pour modéliser ces molécules. On se propose dans cette leçon de partir de ces molécules à la base médicaments pour introduire la façon dont les chimistes modélisent des molécules ainsi que la façon dont elles se construisent à partir des atomes. Nous allons, ainsi, voir la structure des molécules afin de faire le lien entre la structure chimique d'un médicament et son fonctionnement thérapeutique.

12.1 Les médicaments

12.1.1 Définition

La définition du mot médicament est fixée par une loi du 26/02/07 du code de la santé publique.

”On entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l’égard des maladies humaines ou animales [...]”

Remarque : Cette définition officielle est très importante. En effet, elle permet de différencier le médicament d’un grand nombre d’autres produits qui voudraient bénéficier du statut de ”médicament” sans pour autant respecter les conditions drastiques imposées par la loi et requises pour bénéficier de ce statut.

Un médicament est donc un mélange. Il est constitué de nombreuses espèces chimiques.

On entend par médicament toute composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l’égard des maladies humaines ou animales.

Il contient :

- Un ou plusieurs principes actifs
- Des excipients.

12.1.2 Qu’est-ce que la formulation ?

Définition : La formulation d’un médicament correspond à l’ensemble des substances qui entrent dans sa composition.

Un même médicament peut être absorbé sous différentes formes (en poudre, en cachet, en sirop, effervescent ou non....) et pour soigner des affections pas toujours situées au même endroit de l’organisme ou encore pour éviter certains effets indésirables. Pour une efficacité maximale, le médicament doit être formulé pour atteindre au mieux sa cible en fonction du mode d’administration souhaité : la formulation ou mise en forme, répond à cet impératif, elle est réalisée à l’aide des excipients.

Elle permet :

- De présenter le médicament sous une forme adaptée pour la voie d’administration souhaitée
- De modifier le goût ou l’odeur du médicament

- De moduler la vitesse de libération du principe actif dans l'organisme
- D'améliorer la conservation du médicament.

La forme galénique correspond à l'aspect physique final du médicament après formulation. Des exemples de formes galéniques pour un même principe actif peuvent être : comprimés effervescents, gelules, ampoules, etc...

Exemples :

- Les comprimés secs contiennent souvent de la cellulose, de l'amidon qui permettent au cachet de se déliter
- L'hydrogénocarbonate de sodium est présent dans les comprimés effervescents. En présence d'eau, il se dégage du dioxyde de carbone et permet ainsi une meilleure dispersion du principe actif avant administration.

12.1.3 Principe actif et excipients

Un médicament contient au moins une substance active, connue pour prévenir ou guérir une maladie : c'est le principe actif du médicament. Les autres substances contenues dans le médicament permettent de le présenter sous une forme donnée, ce sont les excipients. Ils sont importants à prendre en considération car certains peuvent avoir des effets notoires (la présence de sodium comme excipient rend l'utilisation du médicament déconseillée à un malade suivant parallèlement un régime sans sel...)

Quelques exemples :

- Le paracétamol est le principe actif de l'effergal
- L'acide acétylsalicylique est le principe actif de l'aspirine

12.1.4 Princeps et génériques

Lorsqu'un laboratoire pharmaceutique découvre une substance active qui aboutit à un médicament, elle peut déposer un brevet. Des recherches sont ensuite menées pour étudier les effets de l'espèce chimique sur des organismes vivants (cellules animales). Puis des études cliniques doivent être réalisées afin d'obtenir une autorisation de mise sur le marché (AMM) délivré par un organisme d'état : Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé (Afssaps). Jusqu'à expiration du brevet le laboratoire garde l'exclusivité de la commercialisation du médicament original, appelé princeps (environ 10 ans d'exploitation). On parle alors de médicament "première version" ou médicament "princeps".

Après cette date, d'autres laboratoires peuvent commercialiser une copie du produit original : c'est le médicament générique. Après ce délai, d'autres laboratoires ont la possibilité de fabriquer et commercialiser un médicament générique à partir de la même substance active.

Il faut retenir que le médicament générique contient la même substance active que le médicament princeps, et qu'il a donc la même efficacité. En outre, un médicament générique est moins cher qu'un princeps car les coûts de recherche et de développement n'entrent pas dans le prix.

Depuis 2003, l'assurance maladie rembourse les médicaments sur la base du prix des génériques : un assuré qui choisirait d'acheter un princeps à la place du générique devra en assumer le surcoût.

Depuis le 23 décembre 1998, les pharmaciens ont le droit de substituer un médicament générique à un médicament princeps prescrit par le médecin.

Il est important de lire la notice car la présence de certains excipients (saccharose, lactose,..) peut avoir un impact sur des patients allergiques. Dans ce cas, on parle d'excipients à effets notoires.

12.2 Qu'est-ce-qu'une molécule ?

12.2.1 Définition

Une molécule est une entité chimique électriquement neutre. Elle est formée d'un nombre limité d'atomes liés entre eux par des liaisons de covalence.

Exemple : la molécule d'eau renferme deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène.

12.2.2 Rappel : la structure électronique de la couche externe des atomes

atome	configuration électronique	électrons externes	représentation de Lewis
hydrogène	$(K)^1$	1	H •
carbone	$(K)^2(L)^4$	4	<pre> • • C • • </pre>
azote	$(K)^2(L)^5$	5	<pre> • • N • • • </pre>
oxygène	$(K)^2(L)^6$	6	<pre> • • • O • • • </pre>
fluor	$(K)^2(L)^7$	7	<pre> • • • F • • • </pre>

12.2.3 Les liaisons entre les atomes

La liaison covalente

Dans une molécule, les atomes sont liés par des liaisons covalentes (ou des liaisons de covalence).

Lorsqu'ils forment des molécules, les atomes mettent en commun certains des électrons de leurs couches électroniques externes de façon à s'entourer de 2 ou 8 électrons.

En effet, la stabilité de la molécule passe par la stabilité de chacun des atomes qui la constituent.

Règle du duet :

Les atomes qui n'ont pas la structure stable en duet, captent, cèdent ou mettent en commun des électrons pour acquérir 2 électrons sur leur couche externe K (structure de l'hélium).

Règle de l'octet :

Les atomes qui n'ont pas la structure stable en octet, captent, cèdent ou mettent en commun des électrons pour acquérir 8 électrons sur leur couche externe.

Définition : La liaison covalente consiste à la mise en commun par deux atomes d'un ou plusieurs doublets d'électrons appelés doublets de liaison ou doublets liants.

On représente une liaison covalente par un tiret entre les deux atomes concernés.

C'est au chimiste américain Gilbert Lewis (1875 -1946) que l'on doit le modèle de la liaison covalente, développé dès 1916.

Nombre de liaisons d'un atome dans une molécule

Dans les molécules, les atomes des éléments d'une même colonne forment le même nombre de liaisons.

Les atomes des éléments situés :

Dans la 14e colonne (celle du carbone) forment 4 liaisons ; (4 simples liaisons ou 2 simples liaisons et une double liaison ou 2 doubles liaisons ou une simple liaison et une triple liaison)

Dans la 15e colonne (celle de l'azote) forment 3 liaisons (3 simples liaisons ou 1 simple liaison et une double liaison ou une triple liaison) ;

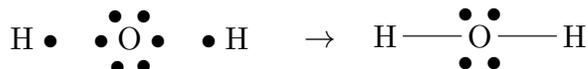
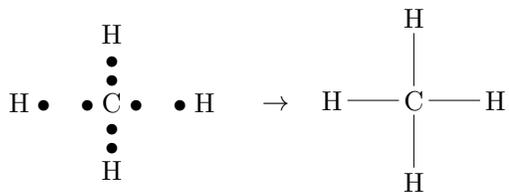
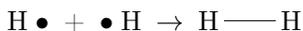
Dans la 16e colonne (celle de l'oxygène) forment 2 liaisons (2 simples liaisons ou une double liaison) ;

Dans la 17e colonne (celle du fluor) forment 1 liaison simple.

Méthode :

1. Faire la liste de tous les types d'atomes qui interviennent dans la molécule.
2. Ecrire la structure électronique de chaque atome.
3. En déduire le nombre d'électrons de la couche externe pour chacun.
4. Trouver le nombre de liaisons covalentes que chaque atome doit établir pour satisfaire à la règle de l'octet (ou du duet) : il correspond au nombre d'électrons que chaque atome doit acquérir.
5. Représenter tous les atomes avec des points qui symbolisent leurs électrons externes.
6. Placer les liaisons covalentes de façon à ce que chaque atome en établisse le bon nombre.

Exemples :



Remarque : Il existe, ainsi, des liaisons covalentes multiples : des liaisons doubles ou des liaisons triples, ce sont des liaisons constituées de 2 ou 3 liaisons covalentes entre deux atomes

Les doublets non liants

Les électrons de la couche externe d'un atome qui ne participent pas aux liaisons covalentes, restent sur cet atome et sont répartis en doublets d'électrons appelés doublets non liants.

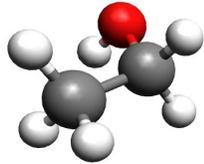
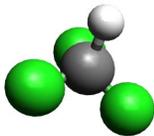
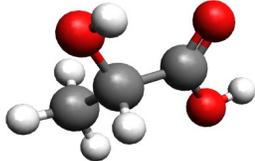
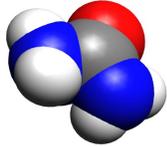
12.3 Comment représenter les molécules ?

Formule brute

La nature et le nombre des atomes présents dans une molécule sont donnés par sa formule brute.

Exemple : le chloral, molécule qui était autrefois utilisé comme soporifique et anesthésique, a pour formule $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$. Elle est l'association de 2 atomes de carbone, d'un atome d'un hydrogène, de 3 atomes de chlore et d'un atome d'oxygène.

Formules développée et semi-développée

Modèle	Formule Brute	Formule Semi développée	Formule Développée
	C₂H₆O	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$
	CHCl₃	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{HC}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
	C₃H₅O₃	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \end{array}$
	CH₄ON₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}-\text{N}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{N} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
	C₄H₁₀O	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$

Formule développée : toutes les liaisons sont représentées.

- Les atomes sont représentés par leur écriture symbolique.
- Une liaison simple est symbolisée par un tiret entre les atomes.

Formule semi-développée

- Les atomes sont représentés par leur écriture symbolique.

- Une liaison simple est symbolisée par un tiret entre les atomes.
- Une liaison multiple est symbolisée par plusieurs tirets.
- Dans la formule semi-développée d'une molécule, on ne représente pas les liaisons des atomes d'hydrogène. Cette écriture est très utile en chimie organique pour représenter les molécules d'hydrocarbures, ...

Représentation simplifiée des molécules

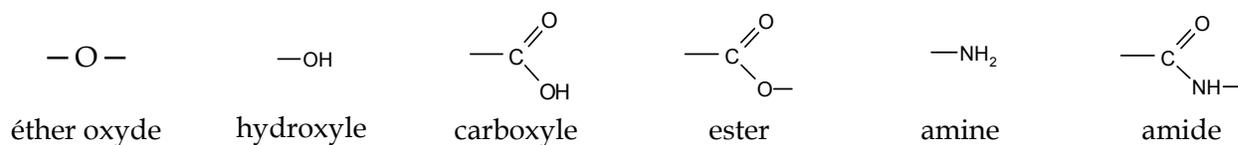
Cette représentation est très largement utilisée dans le domaine chimique. On l'appelle aussi la formule topologique. En effet, les molécules utilisées dans les médicaments sont souvent complexes, et les chimistes préfèrent utiliser la représentation topologique : les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène qui leur sont liés, ainsi que les liaisons C-H, n'y figurent pas.

12.4 Les différents groupes caractéristiques

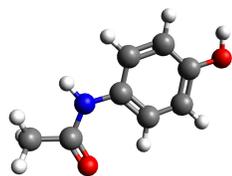
Un groupe caractéristique est un groupe d'atomes comprenant un atome autre que C ou H. Il donne des propriétés spécifiques à la molécule et est responsable de l'activité du médicament.

L'atome de carbone qui fait partie ou qui porte le groupe caractéristique s'appelle le carbone fonctionnel.

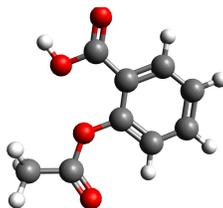
Une famille organique regroupe les composés qui ont la même fonction. Leurs molécules portent alors le même groupe caractéristique.



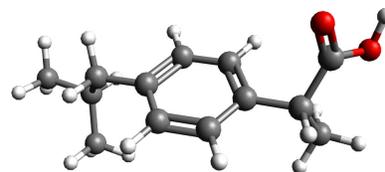
Exercice :



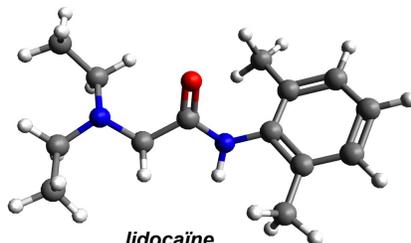
paracétamol



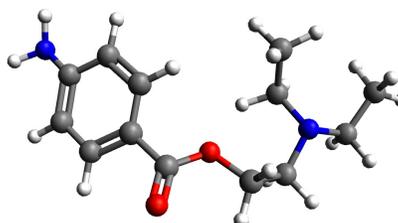
aspirine



ibuprofène



lidocaïne



procaïne

12.5 Notion d'isomérisation

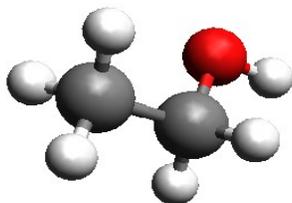
La formule brute ne renseigne pas sur l'enchaînement des atomes qui constituent la molécule.

De plus à partir d'une formule brute, on peut obtenir plusieurs molécules différentes.

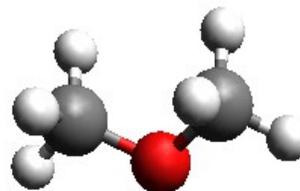
Définition :

On appelle isomères, des espèces chimiques qui ont la même formule brute, mais des enchaînements d'atomes différents. Des isomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes et constituent des espèces chimiques distinctes.

Exemple : C'est le cas de l'éthanol et du méthoxyméthane.



éthanol (C₂H₆O)



méthoxyméthane (C₂H₆O)

Propriétés :

Des isomères ont des noms, des propriétés physiques et des propriétés chimiques différentes. Par exemple, sous pression atmosphérique, la température d'ébullition du butan-1-ol est 117 °C alors que celle du diéthyléther n'est que de 35°C. Ce dernier composé, couramment appelé "éther", était utilisé comme anesthésique et on l'emploie encore, parfois, pour nettoyer les restes de colles d'un pansement sur la peau. Le butan-1-ol n'a pas ces applications médicales.

Stéréoisomérisie et molécules du vivant



Bibliographie

- *Chimie organique*, Arnaud, Dunod
- *Chimie organique*, Mc Murry, Dunod
- *Chimie TS*, Dulaurans, Duruphty, Hachette
- *Chimie organique et minérale*, Le Maréchal, p. 13
- *Montages de chimie inorganique et minérale*, Brénon-Audat, p. 161
- *100 manipulations de chimie organique et inorganique*, Mesplède, p. 181

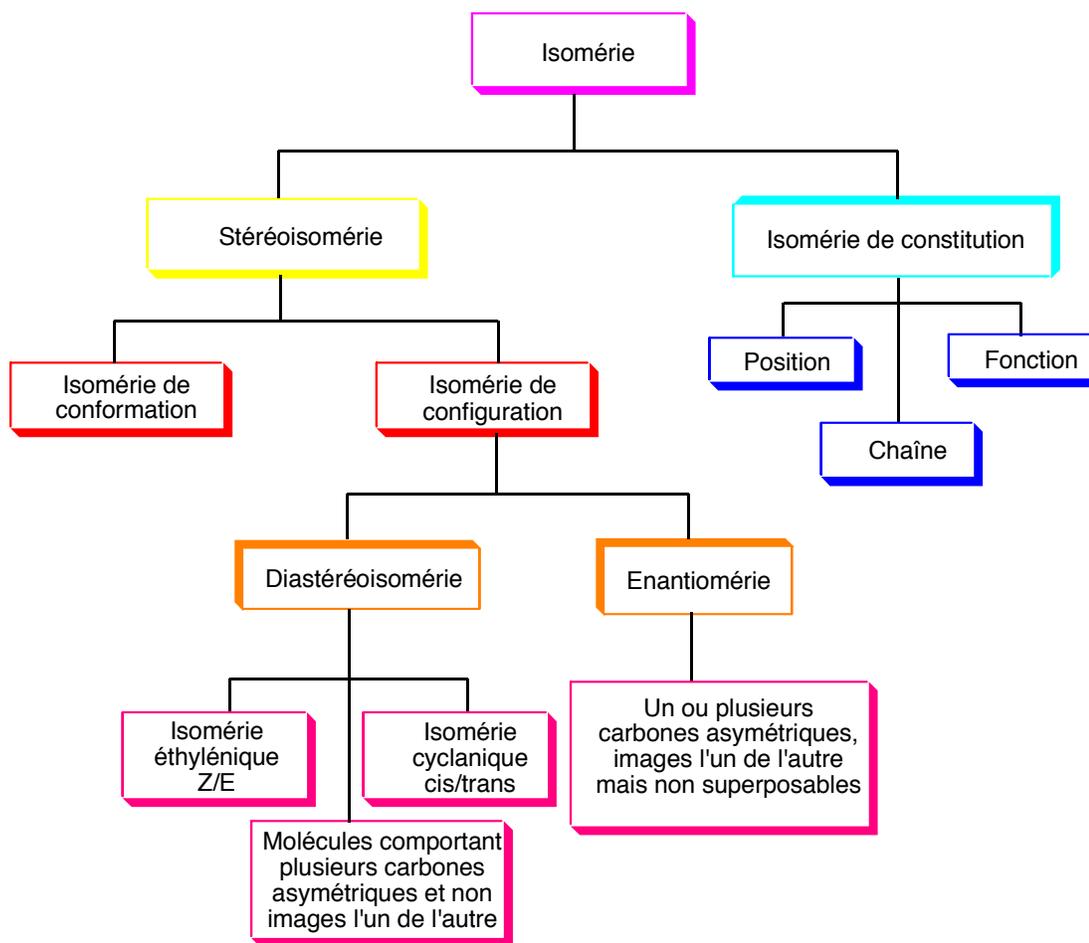
Introduction :

Les origines de la stéréochimie de configuration remontent à la découverte par le physicien français Malus de la lumière polarisée plane en 1809. Biot en 1812, suivant une observation antérieure de Arago en 1811, découvre qu'une lame de quartz, taillée perpendiculairement à l'axe de son cristal, fait tourner le plan de la lumière polarisée, mettant pour la première fois en évidence la notion de pouvoir rotatoire. C'est toutefois au génie de Pasteur que l'on doit l'extension de cette découverte des cristaux aux molécules elles-mêmes, par l'analyse en 1848 des solutions du tartrate double de sodium et d'ammonium issus de tonneaux de vins. Nous abordons dans cette leçon les bases de la stéréochimie ainsi que son importance capitale dans le monde du vivant.

13.1 Généralités

13.1.1 Notion d'isomérisie

On appelle isomères des molécules différentes de même formule brute. On distingue différents types d'isomérisies.



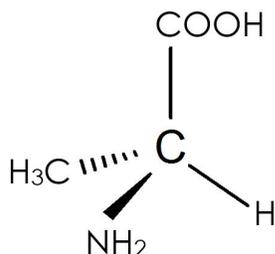
Ici, on ne s'intéressera qu'à la stéréoisomérisie c'est-à-dire l'isomérisie des molécules qui diffèrent seulement par la disposition des atomes dans l'espace.

13.1.2 Les différentes représentations spatiales des molécules organiques

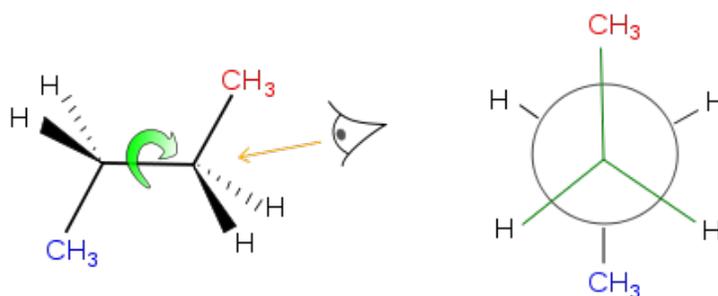
Les molécules organiques plus compliquées peuvent être représentées selon quatre conventions principales, dans lesquelles une liaison de la molécule, de préférence la plus intéressante, est mise en valeur.

La représentation perspective est surtout utile pour les molécules cycliques. Elle consiste à regarder la molécule en perspective, la liaison intéressante semblant être dirigée vers le fond.

La représentation de Cram, consiste à regarder la molécule précédente par le côté, pour mettre la liaison principale dans le plan de la feuille. Il est alors impératif de préciser les liaisons qui sont en avant et en arrière du plan de la feuille : autour d'un carbone lié à quatre voisins, il y a deux liaisons dans le plan, une troisième vers l'avant et la dernière vers l'arrière.

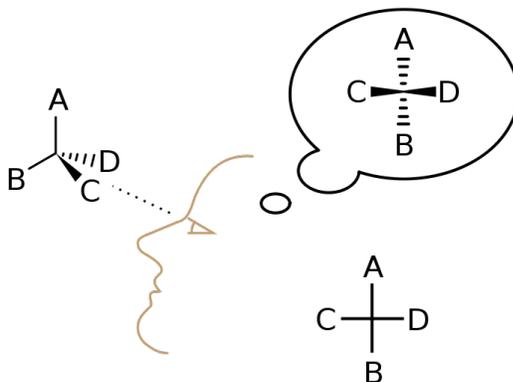


La représentation de Newman consiste à regarder la molécule dans l'axe de la liaison principale, un des atomes étant alors caché par l'autre. Par convention l'atome de derrière (caché), est représenté par un cercle. Les substituants sur chaque carbone peuvent être éclipsés (l'un derrière l'autre) ou décalés.

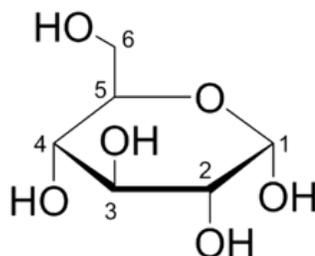


La projection de Fischer, consiste à représenter les substituants autour d'un atome de carbone selon une croix, les deux liaisons horizontales allant par convention vers l'avant du plan de la feuille (donc vers l'observateur), et les deux liaisons verticales allant par

convention vers l'arrière du plan de la feuille. Cela impose d'adopter un point de vue différent pour chaque atome de carbone.



Dans le cas des cycles, on utilise aussi la représentation de Haworth, dans laquelle le plan moyen du cycle est représenté perpendiculaire au plan de la feuille et les substituants sont verticaux soit vers le haut soit vers le bas, selon qu'ils se trouvent au-dessus ou en-dessous du plan moyen du cycle.



13.2 Stéréoisomérisie

13.2.1 Enantiomères

Configuration d'une molécule

On appelle configuration d'une molécule l'arrangement spatial des atomes qui distingue les stéréoisomères (isomères de même constitution), dont l'isomérisie n'est pas due à des différences de conformation. Deux configurations différentes d'une même molécule sont liées par une relation de stéréochimie de configuration.

Chiralité

Un espèce chimique chirale est une espèce qui n'est pas non superposable à son image dans un miroir (aussi appelée image spéculaire). Sinon, elle est dite achirale.

Enantiomères

On appelle énantiomère une des espèces moléculaires d'une paire qui sont images spéculaires l'une de l'autre et qui ne sont pas superposables. Les deux espèces énantiomères d'un couple sont liées par une relation d'isomérisie appelée énantiomérisie.

Les molécules possédant un plan de symétrie ou un centre de symétrie sont achirales.

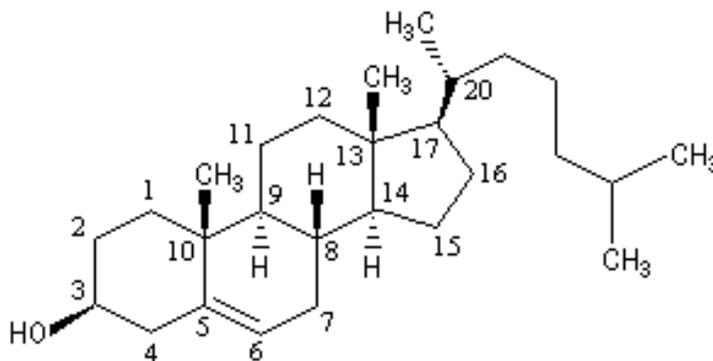
Atome de carbone asymétrique

On appelle atome de carbone asymétrique un atome de carbone lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents.

Une molécule possédant un seul atome de carbone asymétrique est chirale. Elle est un des deux énantiomères d'un couple.

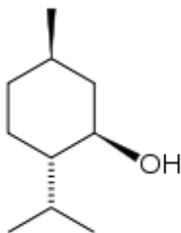
Nombre de stéréoisomères

Dans une molécule possédant n atomes de carbone asymétriques, on s'attend à un nombre maximum de stéréoisomères de 2^n . Ce nombre ne tient pas compte des isomérisies supplémentaires dues à d'autres causes comme l'existence de doubles liaisons. Le nombre de stéréoisomères croit donc très vite avec n .

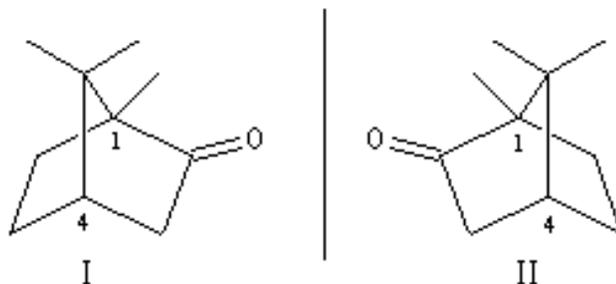


Le cholestérol est le représentant le plus connu d'une famille de composés naturels très répandus dans le règne animal et végétal : les stéroïdes . La molécule possède 8 atomes de carbone asymétriques. On peut donc prévoir 256 stéréoisomères au maximum pour cette molécule. Seul le composé dessiné à gauche existe à l'état naturel.

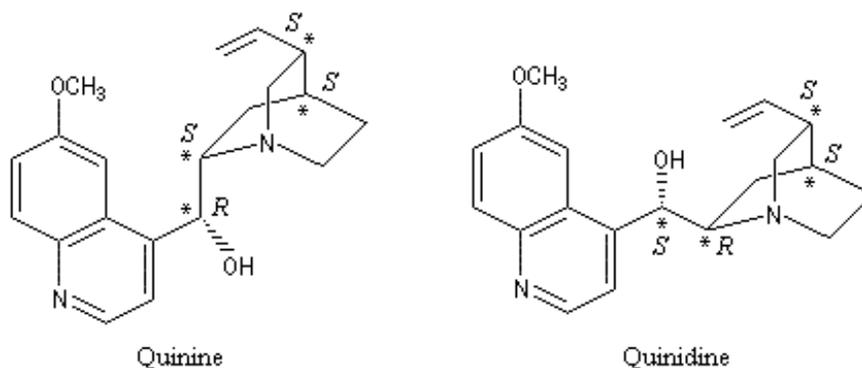
Le menthol possède 3 atomes de carbone asymétriques. Il y a donc $2^3 = 8$ stéréoisomères.



Dans certains cas, le nombre de stéréoisomères est inférieur au nombre total possible. Cela peut venir du fait que certaines molécules sont achirales. C'est le cas de composés méso comme l'acide mésotartrique. Il se peut aussi que certaines configurations soient rendues impossibles du fait de la rigidité d'un système ponté. Un exemple est celui de la molécule de camphre qui possède deux atomes de carbone asymétriques (les atomes 1 et 4) mais qui ne présente que deux stéréoisomères : la molécule de camphre naturel (II) et son énantiomère (I).

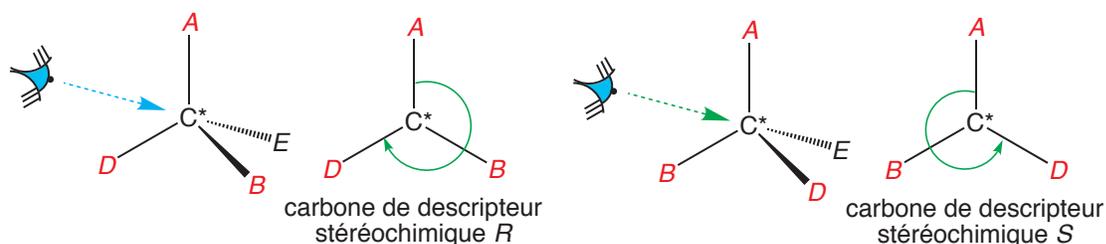


De même, la molécule de quinine ayant quatre centres chiraux, on peut prévoir au maximum 16 stéréoisomères. Mais, du fait de la présence d'un système ponté, il n'en existe que huit. La figure ci-dessous représente la quinine et l'un de ses diastéréo-isomères : la quinidine. Il y en a deux autres : la cinchonine et la cinchonidine. Ces molécules étant chirales, elles ont à chaque fois un énantiomère. Il y a donc bien 16 stéréo-isomères.



Configuration R/S

La façon dont ceux-ci s'organisent dans l'espace permet d'attribuer par convention une configuration dite absolue à chacun des énantiomères. Ces configurations sont dites le plus souvent R (rectus) ou S (sinister). En chimie des sucres et des acides aminés, ces configurations sont quelques fois dites L ou D. Dans tous les cas, la nature de la configuration adoptée par convention, sur la base d'un classement par rang de priorité des substituants (règle de Cahn, Ingold et Prelog), est indépendante du pouvoir rotatoire mesuré expérimentalement (un énantiomère de configuration S peut être lévogyre ou dextrogyre et inversement).



13.2.2 Diastéréoisomères

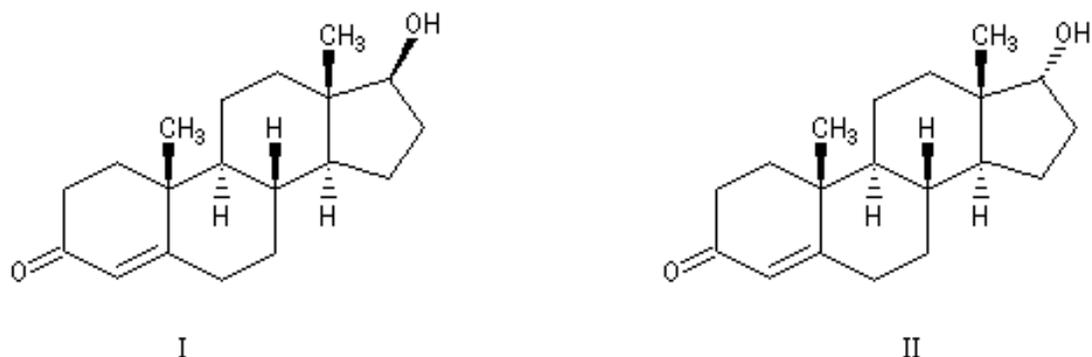
Définition

On appelle diastéréomères deux stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images spéculaires l'un de l'autre. Ils sont liés par une relation de diastéréométrie.

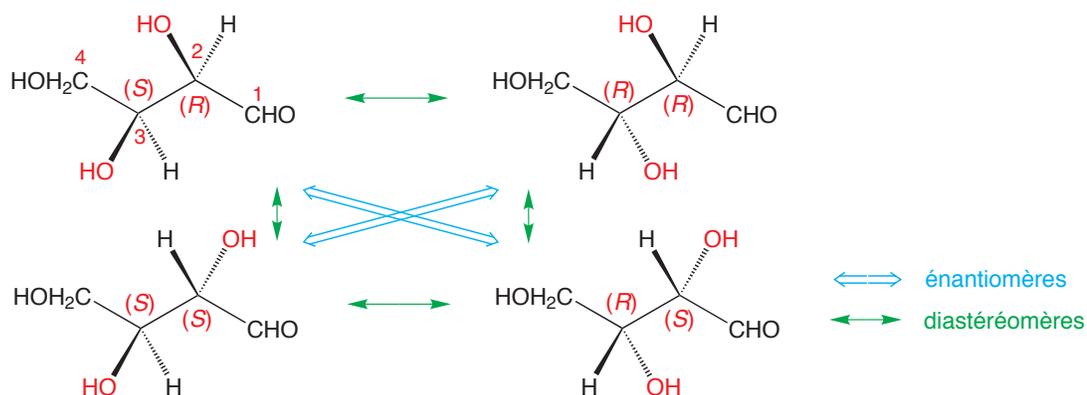
Conséquence : deux stéréoisomères de configuration sont soit des énantiomères, soit des diastéréomères. Ainsi, à partir de deux espèces ayant la même formule brute, l'organigramme résume l'ensemble de possibilités de relation entre ces espèces.

Epimères :

Des diastéréo-isomères qui ne diffèrent que par la configuration absolue d'un seul centre chiral sont appelés des épimères. Lorsque le centre chiral en question est formé lors de l'hémicétyalisation d'un sucre, on appelle ces épimères particuliers des anomères (du grec ano, en tête, et meros, partie.) La testostérone (I) et l'épitéstostérone (II) sont des stéroïdes épimères qui ne diffèrent l'un de l'autre que par la configuration de l'atome de carbone portant le groupe OH.



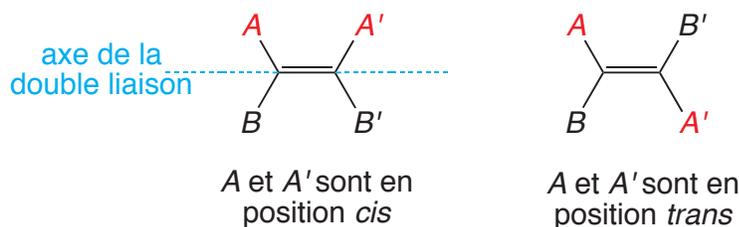
Dans l'organisme humain, le rapport I/II entre ces deux diastéréo-isomères est d'environ 1. L'administration de testostérone exogène chez un sportif, se traduit par une augmentation de ce rapport car la quantité d'épitéstostérone n'est pas modifiée. L'élévation anormale du rapport I/II traduit donc un dopage.

Molécules possédant deux atomes de carbones asymétriques

Les molécules possédant deux atomes de carbone asymétriques constituent une première grande classe d'espèces pour lesquelles il existe des couples de diastéréomères. Les règles de nomenclature des carbones symétriques de ces molécules sont identiques à celles étudiées précédemment. Dans le cas général, chaque atome de carbone asymétrique peut présenter deux configurations, et par conséquent il existe au maximum $2 \times 2 = 4$ stéréoisomères de configuration.

Diastéréosimétrie cis-trans engendrée par une double liaison

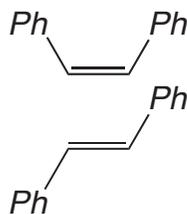
Deux groupes A et A' portés par chacun des atomes de carbone d'une double liaison sont dits en position cis l'un par rapport à l'autre s'ils sont du même côté de l'axe de la double liaison. Sinon, ils sont dits trans.



Pour la double liaison d'une molécule de type $ABC = CA'B'$ on classe les groupes A et B entre eux d'une part, et A' et B' entre eux d'autre part, par les règles séquentielles exposées lors de la présentation des descripteurs stéréochimiques R et S (il y a donc deux classements différents à faire). Si les deux groupes prioritaires sont en position relative cis, alors la double liaison est de descripteur stéréochimique (Z); sinon elle est de descripteur stéréochimique (E).

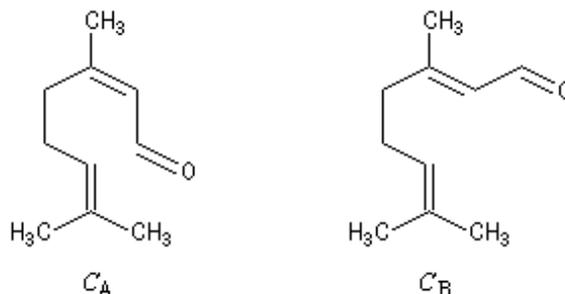
Un exemple est celui des diastéréo-isomères du but-2-ène.

(Z)-1,2-diphényléthène



(E)-1,2-diphényléthène

Le terme citral désigne deux composés diastéréo-isomères : le géraniol ou citral A (CA) et le néral ou citral B (CB). On les trouve dans la citronnelle de l'Inde (lemmon-grass) ainsi que dans les huiles essentielles de citron et d'orange.

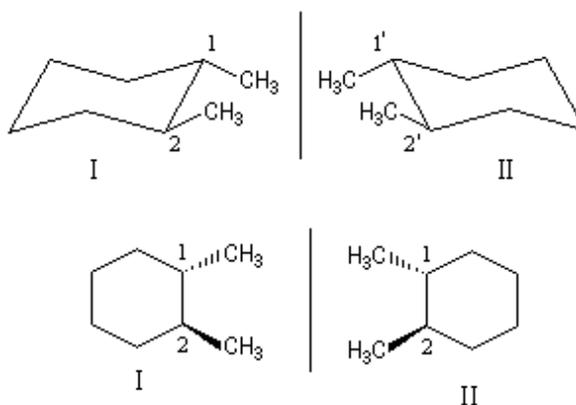


Diastéréoisimérie cis-trans engendrée par les molécules cycliques

La projection plane du cycle à six chaînons met en évidence que les milieux de chaque liaison C - C sont dans un même plan, appelé plan moyen du cycle. Il apparaît alors que les différents substituants pointent de part et d'autre de ce plan moyen et que cela est sans rapport avec le caractère axial ou équatorial des substituants.

Par définition, on dit que deux substituants sont en position relative cis s'ils pointent tous les deux du même côté du plan moyen du cycle ; ou trans s'ils pointent de part et d'autre de ce plan moyen.

Les dessins ci-dessous représentent le (1S, 2S)-1,2-diméthylcyclohexane (figure I) et son énantiomère le (1R, 2R)-1,2-diméthylcyclohexane (figure II) en utilisant successivement la représentation en perspective et la représentation de Cram.



13.3 Les oses

13.3.1 Généralités

Les glucides constituent une vaste famille de molécules possédant un groupe carbonyle (C=O) et au moins deux groupes hydroxyle (OH). Ils peuvent tous être décrits à partir d'un ensemble de molécules de base, les monosaccharides. On peut classer les glucides naturels en trois grands groupes :

- les monosaccharides : glucose, fructose, ribose, etc ;
- les disaccharides, associations de deux monosaccharides : saccharose (une unité glucose et une unité fructose), lactose (une unité glucose et une unité galactose), etc ;
- les polysaccharides, association de plusieurs milliers voire plusieurs millions de monosaccharides : amidon et cellulose (quelques milliers d'unités glucose), glycogène (quelques millions d'unités glucose), etc.

Les monosaccharides ayant une fonction carbonyle, ils peuvent être soit des aldéhydes (famille des aldoses, dont fait partie le glucose), soit des cétones (famille des cétooses, dont fait partie le fructose). On peut donner quelques exemples parmi les plus abondants : glycéraldéhyde (un aldotriose), érythrose (un aldotérose), ribose (un aldopentose, constituant fondamental de l'ARN), ribulose (un cétopentose), glucose et galactose (deux aldohexoses), fructose (un cétohexose).

13.3.2 Représentation de Fischer :

Par convention, dans une représentation de Fischer, les liaisons horizontales sont en avant du plan de la feuille et les liaisons verticales extrémales sont en arrière du plan de la feuille.

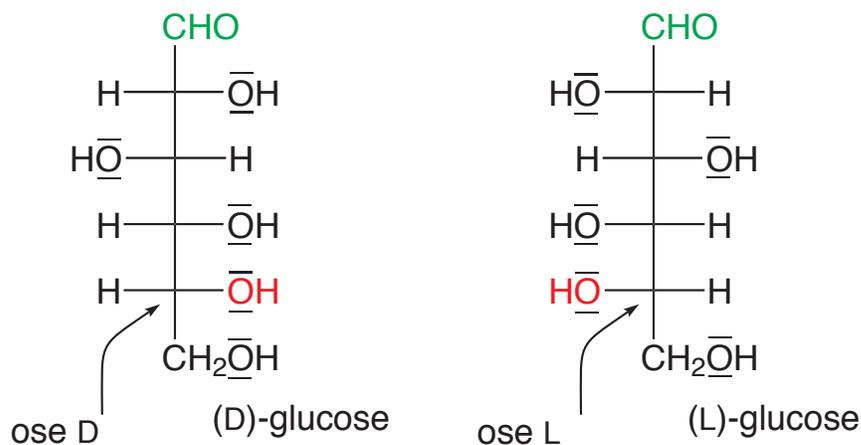
Cette représentation doit cependant se faire avec deux conventions arbitraires pour pouvoir dire qu'elle est de Fischer :

- dans une représentation de Fischer, la chaîne carbonée est toujours verticale ;
- dans une représentation de Fischer, le carbone le plus oxydé est toujours placé en haut.

Il n'y a pas de relation systématique en nomenclature L/D de Fischer et S/R de Cahn, Ingold et Prelog.

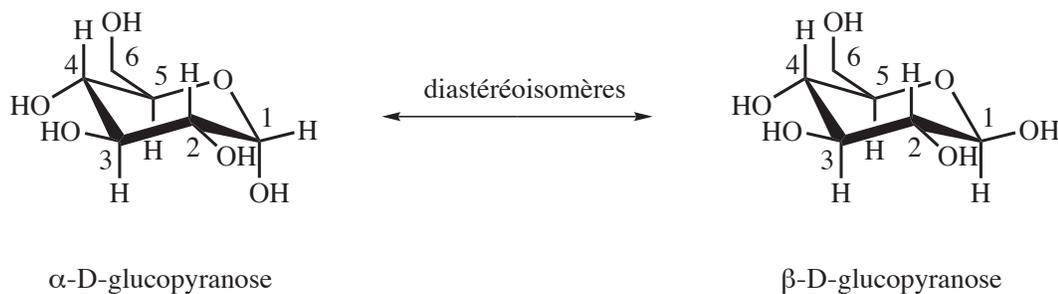
Les oses simples se caractérisent par la présence d'un groupe carbonyle. Dans une représentation de Fischer des oses le groupe carbonyle est toujours placé en haut.

En partant de la représentation de Fischer de l'ose, on place toujours la chaîne carbonée verticale et en plaçant le groupe carbonyle en haut. Il faut alors analyser la configuration de l'atome de carbone asymétrique le plus bas de la chaîne carbonée (attention : ce n'est que rarement l'atome de carbone le plus bas dans la chaîne carbonée!). Si le groupe hydroxy -OH de cet atome de carbone est à gauche, l'ose est dit L, s'il est à droite, il est dit D.



Cyclisation de certains oses :

En présence d'eau et à température suffisante (vers 25 °C), les sucres ont tendance à se cycliser. Pour le glucose, on retrouve 95 % du glucose sous forme cyclique.



Lors de la cyclisation du glucose en glucopyranose, il apparaît un nouveau centre asymétrique, au niveau du carbone n°1 (carbone anomère). Le α -D-glucopyranose et le β -D-glucopyranose diffèrent uniquement par la configuration du carbone anomère, les autres ayant des configurations identiques. Ils ne sont superposables dans aucune conformation, mais ne sont pas images spéculaires; ce sont donc des stéréoisomères non énantiomères, c'est-à-dire des diastéréoisomères.

13.4 Les acides aminés

13.4.1 Généralités

En 1839, le chimiste hollandais Gerrit Mulder publia des résultats sur l'analyse de la fibrine du sang, des albumines du sérum sanguin et de l'œuf. Ceux-ci indiquaient que c'étaient des composés quaternaires (C, H, O, N) avec des pourcentages quasiment identiques pour ces quatre atomes et qui contenaient des traces variables de soufre et de phosphore. En 1938, sur la suggestion du chimiste suédois Berzelius, Mulder désigna ces composés sous le nom de protéines (du grec : prééminence).

Après une période d'identification des composants, les acides α -aminés, Fischer et Hofmeister présentèrent chacun, le même jour, lors d'un congrès en 1902 le mode de liaison des acides aminés dans les protéines : la liaison peptidique.

Les protéines sont des biomolécules de première importance :

- par leur présence universelle dans le monde vivant, seuls des viroïdes en sont dépourvus.
- par leur abondance cellulaire : c'est le premier constituant après l'eau (10 fois plus que des glucides)
- par leur extrême diversité : elles assurent des fonctions vitales tant structurales que dynamiques et de plus elles sont le support de la spécificité des "espèces".

Sur un ensemble de quelques 300 aminoacides, pour le moment inventoriés, seuls 20 de ceux-ci composent les protéines en tenant compte du fait que certains aminoacides non standard, trouvés dans les protéines, sont modifiés après la traduction (modification post-traductionnelle). Les noms de ces 20 aminoacides, dont le dernier à être caractérisé fut la thréonine en 1935, n'obéissent à aucune nomenclature et évoquent soit leurs sources, soit leurs propriétés physiques ou encore un quelconque caractère analytique.

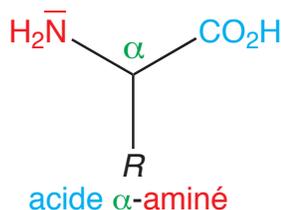
On a l'habitude d'utiliser des abréviations à trois lettres ou à une lettre pour cette série de vingt aminoacides.

Les animaux supérieurs sont incapables de biosynthétiser la totalité de ces aminoacides. Chez l'homme, l'isoleucine, la leucine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la thréonine, le tryptophane et la valine doivent être apportés par la ration alimentaire, ils sont qualifiés d'indispensables. A ceux-ci, on peut ajouter des aminoacides essentiels que l'organisme synthétise à une vitesse trop lente : l'arginine et l'histidine, qui sont indispensables pour le nouveau-né ou l'enfant.

13.4.2 Forme générale

Les aminoacides ont en commun d'être des molécules bifonctionnelles portant un groupement amine (primaire) sur le carbone porteur du groupement carboxyle, dit carbone α . La fonction amine est une base et la fonction carboxyle est un acide (fonctions ionisables).

Ce sont des acides α -aminés (ou encore 2-amino-acides), exception pour la proline qui a une amine secondaire (acide α -iminé). Leur formule générale s'écrit :



Par convention, dans la représentation de Fischer, le carbone asymétrique α est dit de stéréodescripteur L si le groupe amino NH_2 est à gauche. Sinon, il est de stéréodescripteur D.

Il ne faut pas oublier que la représentation de Fischer suit des conventions sans lesquelles cette définition n'a pas de sens : la chaîne carbonée est verticale, et le groupe carboxyle est en haut.

Tous les acides α -aminés naturels sont de stéréodescripteur L.

Comme pour les oses, aucune prédiction du pouvoir rotatoire ne peut être faite : un aminoacide de la série L peut être lévogyre ou dextrogyre.

Remarque : La racémisation et les acides aminés D

La racémisation est le passage d'un énantiomère à un autre. Certains microorganismes peuvent utiliser ou produire des aminoacides D, par exemple les antibiotiques peptidiques sécrétés par des bactéries :

- une D-Phe dans la gramicidine S et la tyrocidine A
- 6 aminoacides D (D-Leu et D-Val) sur les 15 de la gramicidine A.

Cette particularité augmente la résistance de ces peptides à la dégradation par des enzymes protéolytiques dont une spécificité est d'agir que sur des aminoacides de série L.

Une solution d'acide aminé L évolue très lentement vers un l'équilibre racémique. Après la mort d'un organisme vivant qui ne contient que des aminoacides de série L, on aura une

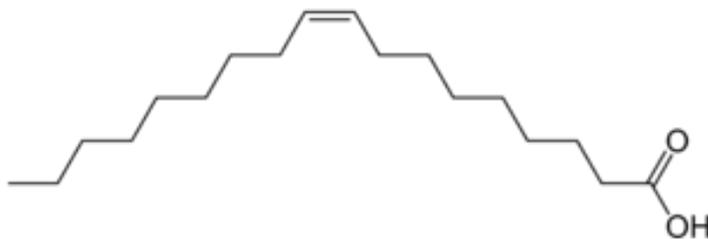
évolution lente vers l'équilibre racémique pour chacun d'entre eux : l'évaluation du rapport D/L de l'acide aspartique est utilisée comme méthode de datation de fossiles.

13.5 Les acides gras

En biochimie, les acides gras sont une catégorie de lipides qui comprend notamment les acides carboxyliques aliphatiques et leurs dérivés (acides gras méthylés, hydroxylés, hydroperoxylés, etc.) et les eicosanoïdes. Ces derniers dérivent de l'acide eicosapentaénoïque (oméga-3) ou de l'acide arachidonique (oméga-6) et ont souvent un rôle d'hormones. Les acides gras jouent un rôle structural fondamental dans toutes les formes de vies connues à travers divers types de lipides (phosphoglycérides, sphingolipides) qui, en milieu aqueux, s'organisent en réseaux bidimensionnels structurant toutes les membranes biologiques (membrane cellulaire, plasmique, mitochondriale, du réticulum endoplasmique, des thylacoïdes, etc.).

Un acide gras insaturé est un acide gras qui comporte une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone. Ces doubles liaisons peuvent être réduites en liaisons covalentes simples par l'addition de deux atomes d'hydrogène, conduisant à un acide gras saturé. Elles introduisent une isomérisie cis-trans au niveau de chacune d'elles, la configuration cis étant privilégiée dans les structures biologiques tandis que la configuration trans demeure assez rare dans le milieu naturel et est généralement le fruit d'une manipulation humaine sur la structure des acides gras.

Une configuration trans signifie que les atomes de carbone adjacents à la double liaison sont situés de part et d'autre de cette dernière. La chaîne hydrocarbonée adopte une configuration rectiligne très semblable à celle de l'acide gras saturé correspondant. La plupart des acides gras trans ne sont pas synthétisés naturellement par les organismes vivants et sont produits industriellement par des procédés tels que l'hydrogénation partielle, par exemple dans les procédés de l'industrie agroalimentaire destinés à donner une meilleure tenue aux aliments (viennoiseries plus "croustillantes") et une plus grande résistance au rancissement (à la peroxydation des lipides en particulier), les acides gras insaturés étant particulièrement sensibles à cet égard.



La double liaison en trans cause un repliement de la chaîne différent ce qui entraîne des changements importants dans la fluidité des membranes et donc dans leur propriété biologique. Les acides gras en trans sont toxiques pour nous et pour les animaux.

Il existe 2 sources d'acides gras atypiques :

- Une naturelle mineure : ces acides gras se trouvent dans certains aliments que nous mangeons, apportés par l'intermédiaire des ruminants qui durant leur digestion créent des acides gras en trans à partir d'acides gras en cis
- Une source industrielle principale : certains aliments sont hydrogénés (meilleure conservation) ce qui cause des processus chimiques qui introduisent des acides gras en trans

Pathologies : Cela augmente le risque de mortalité cardio vasculaire par désordre du métabolisme lipidique, dysfonctionnement des membranes biologiques (récepteurs...)

Une configuration cis signifie que les atomes de carbone adjacents à la double liaison sont situés du même côté de cette dernière. Cette configuration introduit une courbure de la chaîne hydrocarbonée de l'acide gras tout en réduisant sa flexibilité mécanique. Plus un acide gras possède de doubles liaisons, qui sont naturellement cis, plus sa chaîne aliphatique est tordue et rigide : avec une double liaison, la molécule d'acide oléique (cis- ω 9 18 :1) est coudée en son milieu, tandis que, avec deux doubles liaisons, la molécule d'acide linoléique (tout-cis- ω 9,12 18 :2) présente une forme gauche et, avec trois doubles liaisons, la molécule d'acide linoléique (tout-cis- ω 9,12,15 18 :3) a une forme en crochet. Les acides gras naturels sont cis.

Ces formes particulières, associées à la plus grande rigidité de ces molécules, réduisent la faculté de ces dernières à constituer des réseaux de molécules ordonnées interagissant entre elles par liaisons hydrogène, ce qui tend à abaisser la température de fusion des structures biologiques qui contiennent de telles molécules, notamment des membranes, dont la fluidité augmente avec leur taux d'acides gras insaturés.

13.6 La stéréochimie et le vivant

13.6.1 Des exemples dans le domaine de la biologie

Les enzymes

Toutes les protéines (sauf les protéines intrinsèquement non structurées) se replient dans une conformation dite native et c'est dans cette conformation qu'elles acquièrent leur activité biologique (leur pouvoir de catalyseur dans le cas des enzymes). Evidemment cela n'est permis que par une stéréochimie bien particulière.

Ce repliement aboutit à une structure tridimensionnelle fonctionnelle unique de la protéine.

Cette structure globale de la macromolécule permet à une région particulière, le site actif (souvent enfoui au sein de la protéine), d'adopter elle aussi une structure spatiale qui est reconnue par le ligand spécifique de la protéine (et, le cas échéant, par un petit nombre de molécules dont la structure est proche de celle du ligand).

On peut citer divers types d'association entre une protéine et un ligand :

- les complexes enzyme - substrat
- enzyme - régulateur (inhibiteur, activateur, coenzymes, ...)
- antigène - anticorps
- histones - ADN
- récepteurs - hormones
- hémoglobine - oxygène

Le site actif est constitué d'un petit nombre d'acides aminés qui le plus souvent ne sont pas contigus dans l'enchaînement de la chaîne polypeptidique.

Ces acides aminés sont caractérisés par une chaîne latérale dont à la fois la nature chimique (groupement ionisable ou polarisable) et la structure (encombrement stérique) sont spécifiquement adaptés à la reconnaissance du (ou des) ligand(s).

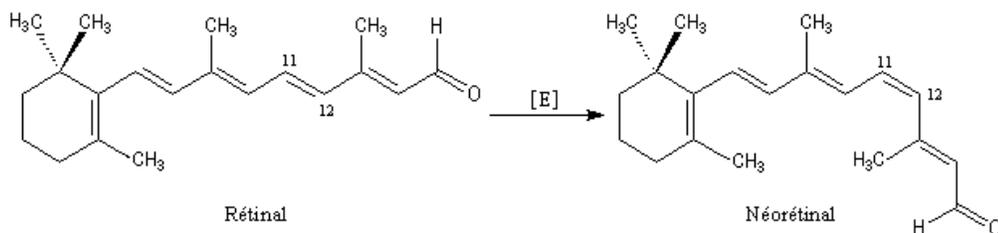
La stéréochimie qui résulte de cet agencement unique des acides aminés qui constituent le site actif est la cause de la stéréospécificité de reconnaissance entre ces acides aminés et le (ou les) ligand(s).

En milieu biologique, l'acide (2S)-2-hydroxypropanoïque ou (2S)-lactique peut être oxydé en acide 2-oxopropanoïque ou acide pyruvique par la forme oxydée du nicotinamide adénine-dinucléotide grâce à la présence d'une molécule chirale : l'enzyme lactate déshydrogénase (LDH). Son énantiomère, l'acide (2R)-2-hydroxypropanoïque ou (2R)-lactique A', dans les mêmes conditions, n'est pas oxydé. Il s'agit d'un exemple de réaction énantiosélective.

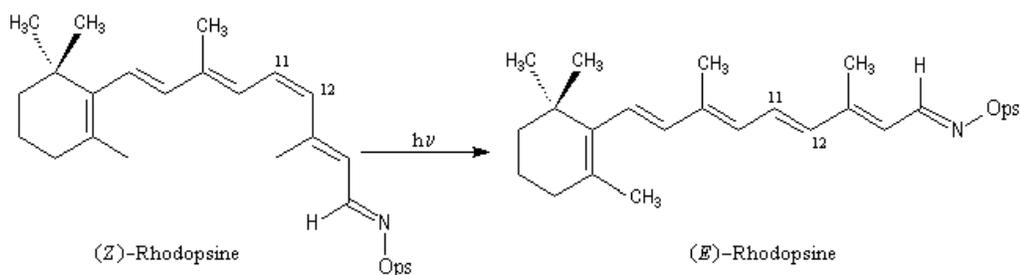
La chimie de la vision

Le rétinol est le précurseur biochimique d'une molécule importante dans la chimie de la vision : le rétinol, représenté à gauche.

Le rétinol qui possède une stéréochimie E, peut être isomérisé en néorétinol de stéréochimie Z, sous l'action d'une enzyme de la famille des isomérases.



Sous l'action de la lumière, la (Z)-rhodopsine peut s'isomériser en 10^{-12} s pour donner le diastéréo-isomère (E). Ce dernier qui est instable, évolue en 10^{-9} s environ pour reformer le rétinol. Cette cascade de réactions est à l'origine de l'influx nerveux transmis au cerveau par le nerf optique



La chimie des odeurs et du goût

Ils ne sont pas parfaitement élucidés. On constate expérimentalement que des énantiomères ont des odeurs différentes.

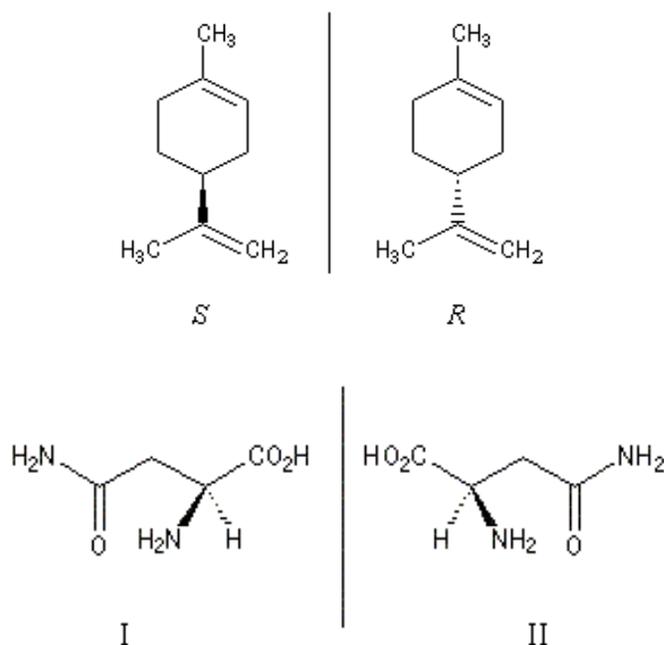
Le limonène est constitué de deux énantiomères qui sont utilisés dans l'industrie des parfums :

- le (R)-limonène possède une odeur d'orange ;
- le (S)-limonène a une odeur de citron.

Il en est de même des récepteurs du goût.

La (S)-asparagine (I) représentée ci-contre, se trouve à l'état naturel dans les jeunes asperges auxquelles elle confère une saveur amère caractéristique.

A. Piutti découvrit en 1886 que son énantiomère d'origine synthétique, la (R)-asparagine (II), possède un goût sucré.



Les phéromones

Elles sont secrétées par les insectes. Leur activité biologique est généralement reliée à une stéréochimie bien définie.

La disparlure est une phéromone d'attraction sexuelle de la mite gitane (gypsy moth).

Le (+)-(7*R*, 8*S*)-7,8-époxy-2-méthyl-octadécane ou disparlure est une phéromone sexuelle du *Bombyx disparate*. Sa structure a été établie par Beroza et coll. en 1970, en concentrant le produit issu de plusieurs dizaines de milliers d'insectes.

Seul l'énantiomère (+) est actif. L'énantiomère (-) n'a aucune action biochimique même si sa concentration est 10⁶ fois plus grande que celle de l'énantiomère (+). La synthèse de cette molécule a constitué l'une des premières grandes applications de l'époxydation de Sharpless.

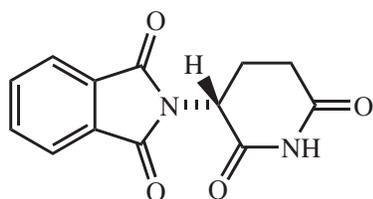
L'élucidation de la structure des phéromones et leur synthèse sont à l'origine d'une méthode élégante de contrôle des populations d'insectes. Ce contrôle est très important car certains ravagent des cultures, d'autres transmettent des maladies. La technique consiste à attirer les insectes mâles avec une phéromone synthétique et les détourner ainsi des femelles. Cette méthode entraîne beaucoup moins d'effets secondaires que l'utilisation des insecticides classiques.

13.6.2 Des exemples dans le domaine de la santé

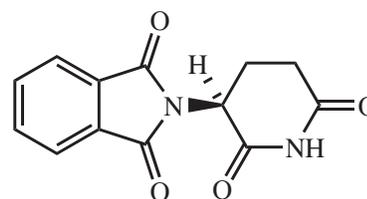
La stéréochimie des médicaments revêt un rôle très important tant du point de vue de leur activité biologique que de leur comportement pharmacocinétique. En effet, l'action pharmacologique d'un médicament n'est souvent portée que par un seul des énantiomères autorisés par la présence d'un carbone asymétrique. Le second, dans le meilleur des cas se révèle inactif, mais il peut aussi être responsable d'une activité biologique opposée, voire d'effets secondaires délétères. L'utilisation d'un racémique peut donc conduire à doubler de façon inutile voire dangereuse la dose de médicament administrée.

Généralement, quand on synthétise des molécules chirales sans précaution particulière, on obtient un mélange racémique des deux énantiomères. Cela peut poser des problèmes très graves dans l'industrie pharmaceutique. En effet, deux énantiomères peuvent avoir des activités biologiques très différentes, puisque les organismes vivants sont des milieux éminemment chiraux (ADN, protéine donc enzymes, glucides ... quasiment toutes les molécules constituant le vivant sont chirales).

Un exemple dramatique est celui des "enfants thalidomide". Dans les années 50, on prescrivait aux femmes enceintes un mélange racémique de thalidomide, un médicament antiémétique (contre les nausées). Le médicament a été interdit à la suite d'une augmentation notable de naissances anormales. Il s'est avéré que seul un de ses énantiomères (énantiomère R) est antiémétique, alors que l'autre (énantiomère S) est tératogène (c'est-à-dire qu'il induit des malformations du fœtus). Depuis cette affaire, les médicaments doivent impérativement être énantiomériquement purs, c'est-à-dire ne contenir qu'un seul énantiomère d'une substance, sauf s'il est prouvé que le deuxième énantiomère est soit inoffensif, soit médicalement équivalent, soit médicalement complémentaire du premier.



(R)-thalidomide : antiémétique



(S)-thalidomide : tératogène

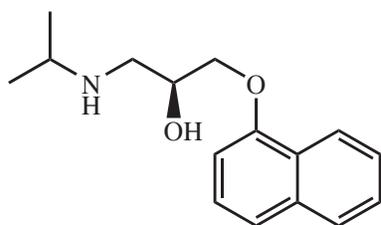
Certains médicaments sont depuis longtemps utilisés sous la forme du seul de leurs stéréoisomères actifs. C'est le cas par exemple de la lévo dopa (Sinemet), l'énantiomère lévogyre de la dopa, un précurseur de la dopamine utilisé dans le traitement de la maladie de Parkinson. Celle-ci, en effet, doit se présenter sous la même forme énantiomérique que la dopa naturelle et ce d'autant plus qu'elle doit, pour être transformée en dopamine, subir l'action

d'une enzyme spécifique de la forme lévogyre : la dopadécarboxylase.

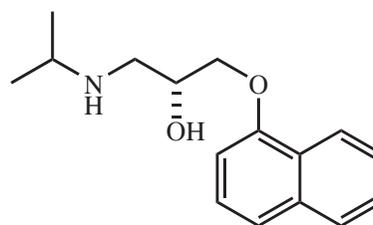
C'est le cas, par exemple, de l'esoméprazole (Inexium), l'isomère lévogyre de configuration S de l'oméprazole dont le racémique est commercialisé depuis de nombreuses années (Mopral) en tant qu'inhibiteur de la pompe à proton dans le traitement de l'ulcère gastro-duodéal. L'existence de deux énantiomères pour l'oméprazole est rendue possible par la présence dans sa structure d'un groupement sulfoxyde pyramidal, centre d'asymétrie comparable à un carbone C*. L'énantiomère lévogyre de l'oméprazole serait moins rapidement dégradé que le dextrogyre ce qui lui confère en théorie une biodisponibilité soumise à moins de variations, moins d'interactions avec le système enzymatique du cytochrome P450 et une action plus rapide.

La plupart des médicaments optiquement actifs sont utilisés sous la forme de leur racémique. C'est le cas par exemple des bêta-bloquants (comme le propranolol, Avlocardyl) utilisés la plupart du temps sous leur forme racémique notamment comme agents anti-hypertenseurs et dont les énantiomères lévogyres sont beaucoup plus actifs que les énantiomères dextrogyres. Ceci s'explique par le fait que les bêta-bloquants doivent, pour exercer leur action antagoniste bêta-adrénergique, présenter une analogie structurale étroite avec le ligand naturel de ces récepteurs : la noradrénaline de configuration lévogyre.

Considérons le propranolol, molécule comportant un atome de carbone asymétrique. L'un des énantiomères est un β -bloquant alors que l'autre est un contraceptif.



β -bloquant



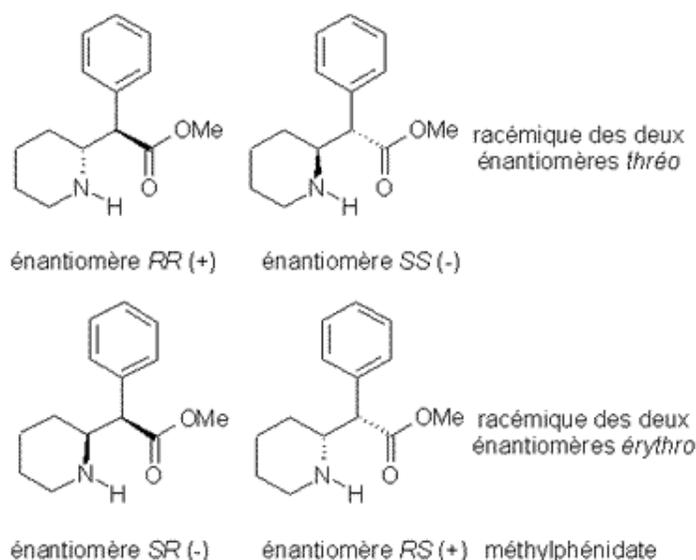
contraceptif

De la même façon, l'escitalopram (Seroplex) est l'énantiomère de configuration S du citalopram dont le racémique (Seropram) est utilisé en tant qu'antidépresseur inhibiteur sélectif de la recapture de la sérotonine. L'escitalopram se lierait au site de fixation allostérique du transporteur de la sérotonine plus efficacement que son énantiomère de configuration R.

Il est, enfin, des cas où la présence des deux stéréoisomères est requise par le bénéfice thérapeutique attendu. Ainsi la mirtazapine (Norset) a inauguré il y quelques années la nouvelle classe pharmacologique des antidépresseurs noradrénergiques et sérotoninergiques sélectifs.

Le méthylphénidate est un inhibiteur de recapture de la dopamine utilisé dans le traitement de la narcolepsie et des THADA (troubles de l'hyperactivité avec déficit de l'attention). Il s'agit d'un dérivé de type phénylpipéridineacétate de méthyle possédant deux carbones asymétriques. La spécialité Ritaline contient uniquement le mélange racémique des 2 formes thréo (RR et SS), les formes érythro (RS et SR) étant jugées peu actives et responsables d'une forte action hypertensive.

Cependant, parmi les deux formes thréo, seul l'énantiomère dextrogyre (RR) se révèle actif vis à vis du transporteur de la dopamine. Il est d'ailleurs commercialisé à l'état pur à l'étranger (FOCALIN). L'isomère thréo lévogyre pour sa part antagonise partiellement l'action de son énantiomère. Il est d'ailleurs breveté en tant que son antidote.



Il faut, enfin, souligner que certains médicaments, notamment de structure pseudo peptidique, comportent un nombre élevé de carbones asymétriques, multipliant le nombre de diastéréoisomères possibles. C'est le cas par exemple des antiprotéases du HIV utilisés dans le traitement du SIDA. La configuration de chacun de ces carbones est imposée pour exercer l'action inhibitrice enzymatique recherchée.

Conclusion

Etant donné que les réactions biochimiques sont stéréospécifiques, on comprend facilement l'importance de la compréhension de la stéréochimie dans le monde vivant. C'est aussi une des énigmes à résoudre pour comprendre l'origine de la vie sur cette planète.

Citation : "La vie est dominée par des actions dissymétriques dont nous pressentons l'existence enveloppante et cosmique. Je pressens même que toutes les espèces vivantes sont

primordialement, dans leur structure, dans leurs formes extérieures, des fonctions de la dissymétrie cosmique” Pasteur (1883).

Acides et bases



Bibliographie

- *H-prépa 1ère année*, Duruphty, Hachette
- *Chimie 2ème année PCSI*, Grécias, Tec et Doc
- *Des expériences de la famille acide-base*, Cachau-Herreillat, de Boeck
- *100 manipulations de chimie générale et analytique*, Mesplède, p.125
- *Chimie physique expérimentale*, Fosset, p. 53
- *Chimie générale*, Le Maréchal, p. 19

Introduction :

L'acido-basicité est un concept très général, qui dépasse largement le cadre des solutions aqueuses. Les problèmes ne sont pas les mêmes dans tous les solvants, mais il est possible de faire une théorie générale du concept d'acido-basicité. Nous nous limiterons au cas des solutions aqueuses, qui sont de la plus grande importance, en particulier dans les phénomènes biologiques (la plupart des enzymes travaillent à des pH particuliers, le sang est un milieu tampon très puissant et la variation de son pH de seulement 0,1 unité peut entraîner la mort...), mais aussi géologiques (l'eau étant omniprésente sur Terre intervient dans les processus de formation et de transformation des roches). La théorie des acides et celle des bases sont restées distinctes jusqu'aux travaux de Brønsted et Lowry (1923), qui ont montré qu'il s'agit de deux facettes d'un même phénomène, et ont posé les bases de la théorie moderne de l'acido-basicité.

14.1 Définitions

14.1.1 Définition du pH

Pour mesurer l'acidité d'une solution, Sørensen a défini en 1909 une grandeur appelée pH (historiquement "potentiel d'hydrogène") :

Le pH est lié à la concentration des ions oxonium par :

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0}$$

où $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le pH n'a pas d'unité et se mesure avec un pH-mètre.

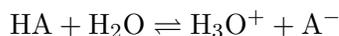
À 25°C, le pH d'une solution aqueuse est tel que $0 < \text{pH} < 14$

- Lorsque le $\text{pH} < 7,0$ la solution est acide
- Lorsque $\text{pH} = 7,0$ la solution est neutre
- Lorsque $\text{pH} > 7,0$ la solution est basique

14.1.2 Espèces acides et espèces basiques

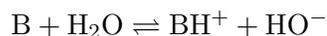
Acide de Brønsted

Un acide de Brønsted est une espèce chimique (molécule ou ion), susceptible de céder un proton H^+ , qui, en solution aqueuse, est capté par une molécule d'eau du solvant pour donner l'ion hydronium H_3O^+ .



Base de Brønsted

Une base de Brønsted est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+ . En solution aqueuse, ce proton provient d'une molécule d'eau du solvant.



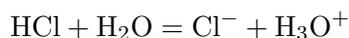
Réaction acide/base

Dans la théorie de Brönsted, au cours de la réaction acide/base, il y a transfert d'un proton entre un donneur de proton (l'acide), et un accepteur de proton (la base).

Remarque : L'eau peut jouer à la fois le rôle d'accepteur de proton, et de donneur de proton. La molécule d'eau a donc un caractère ampholyte.

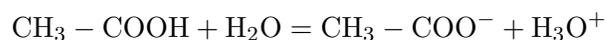
Exemples :

La transformation entre le chlorure d'hydrogène gazeux et l'eau est **totale** :



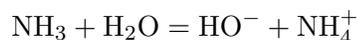
On dit que l'acide chlorhydrique est un **acide fort** dans l'eau.

La transformation entre l'acide éthanoïque et l'eau n'est pas totale, elle conduit à un équilibre :



On dit que l'acide éthanoïque est un **acide faible** dans l'eau.

La transformation entre l'ammoniaque et l'eau n'est pas totale, elle conduit à un équilibre :



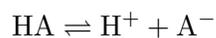
On dit que l'ammoniaque est un **base faible** dans l'eau.

14.1.3 Couple acide/base

Si HA est l'acide, alors la base du couple s'écrit A^- . Donc le couple s'écrit :



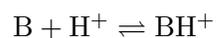
Les deux espèces sont liées par l'équation suivante :



Si B est la base, alors l'acide du couple s'écrit BH^+ . Donc le couple s'écrit :



Les deux espèces sont liées par l'équation suivante :

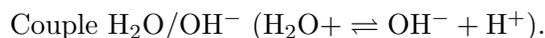
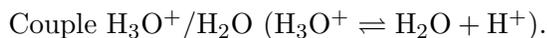


On dira que :

- BH^+ est l'acide conjugué de B (respectivement HA et A^-);
- B est la base conjuguée de BH^+ (resp. A^- et HA);
- les deux espèces BH^+ et B (resp. HA et A^-) sont des espèces conjuguées.

L'eau joue un rôle particulier dans l'étude des solutions aqueuses. En effet, en tant que solvant, elle est le constituant majoritaire du milieu réactionnel. Ceci est particulièrement vrai si on s'intéresse aux réactions acido-basique, car elle intervient dans deux couples acide-base.

Les couples acide-base de l'eau :



On dit que l'eau est une espèce amphotère (à la fois base et acide).

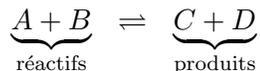
Réaction acide/base faible et eau :

- La base conjuguée de tout acide fort est une espèce indifférente dans l'eau.
- L'acide conjugué de toute base forte est une espèce indifférente dans l'eau.

14.2 Equilibre acido-basique

14.2.1 Constante d'équilibre

On constate parfois qu'aucun des deux réactifs ne disparaît complètement, et que les produits formés réagissent ensemble.



La constante d'équilibre est égale au quotient du produit des concentrations molaires des produits de la réaction, et du produit de la concentration des réactifs.

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Cette constante ne dépend que de la température.

Une transformation non-totale et réversible donne lieu à un équilibre chimique, c'est-à-dire une situation dans laquelle les réactifs et les produits coexistent à des concentrations fixes, constantes.

On utilise un signe égal (=) pour indiquer l'existence d'un équilibre dans une équation-bilan.

A l'état d'équilibre, il y a constamment des réactifs qui se transforment en produits (sens $\xrightarrow{1}$) et inversement des produits qui se transforment en réactifs (sens $\xleftarrow{2}$).

Les vitesses de ces deux transformations étant égales, les concentrations respectives des réactifs et des produits restent constantes et fixes.

A l'état d'équilibre, les quantités de matières n'évoluent plus.

Cet état d'équilibre est dynamique.

Le taux d'avancement τ d'une réaction est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

Pour une transformation donnée, le taux d'avancement dépend :

- de la constante d'équilibre ;
- de l'état initial du système.

14.2.2 Constante d'acidité

Dissociation d'un acide faible dans l'eau

Couple AH / A⁻ (AH + H₂O \rightleftharpoons A⁻ + H₃O⁺). Les espèces à l'équilibre sont liées par une constante réduite appelée ici constante d'acidité.

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

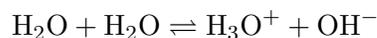
On définit en outre

$$pK_a = -\log K_a$$

On obtient la relation de Henderson-Hasselbalch en prenant le logarithme de la définition du K_a :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Autoprotolyse de l'eau



On définit le produit ionique de l'eau

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

A 25 °C, $K_e = 10^{-14}$

Protonation d'une base faible

Couple BH^+/B (AH/A^-).

Équation : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ ($\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^-$).

Donc la constante de basicité vaut :

$$K_b = \frac{[\text{AH}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

Pour ces réaction base faible/eau, la connaissance du K_A est suffisante, puisque l'on a : $K_e = K_b \times K_a$.

14.3 Propriétés et classement des couples acide/base

14.3.1 Zones de pH et espèce majoritaire en solution

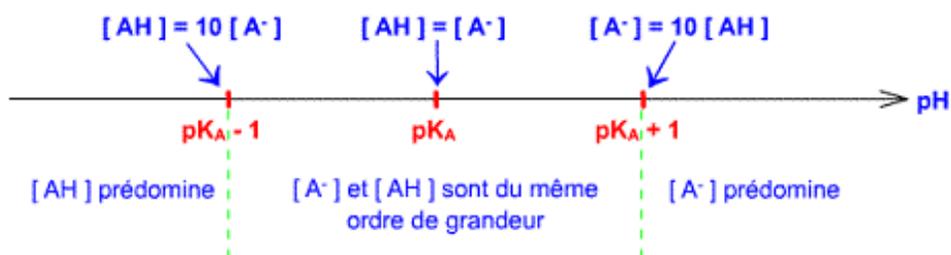
pH et espèce majoritaire

Rappel : on a $pH = pK_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$.

— Si $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 1$ alors $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 0$ donc $pH = pK_a$.

- Si $pH < pK_a$, alors $\log \frac{[A^-]}{[AH]} < 0$, et donc $[A^-] < [AH]$.
Si $[AH] > 10[A^-]$ (ou bien $pH < pK_a - 1$) alors on dit que l'acide est l'espèce majoritaire (prédominante) dans la solution.
- Si $pH > pK_a$, alors $\log \frac{[A^-]}{[AH]} > 0$, et donc $[A^-] > [AH]$.
Si $[A^-] > 10[AH]$ (ou bien $pH > pK_a + 1$) alors on dit que la base est l'espèce majoritaire (prédominante) dans la solution.

En pratique, on dresse souvent un diagramme de prédominance :



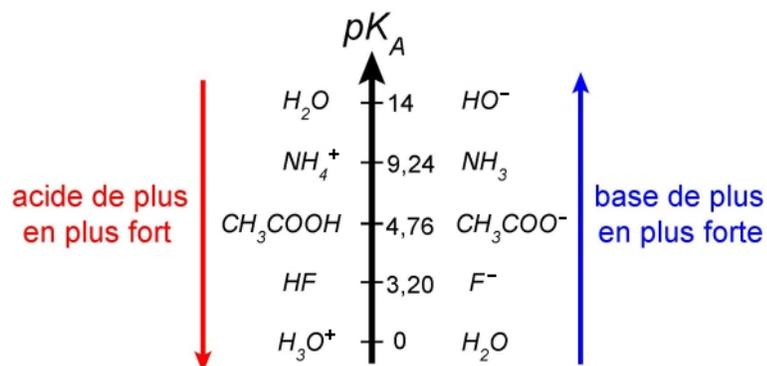
14.3.2 Classement des couples acide base

Bornes du pK_a

Pour l'eau :

- H_3O^+/H_2O , $K_a = 1$ et donc $pK_a = 0$;
- H_2O/HO^- , $K_a = 10^{-14}$ et donc $pK_a = 14$.

On donne une échelle de pK_A croissante verticalement de 0 à 14.



Conséquence de ce classement

Dans une solution, la base la plus forte est toujours celle qui est située le plus haut sur cette échelle.

Inversement, si on a deux acides, l'acide le plus fort est celui situé le plus bas.

Pour deux acides faibles en solution aqueuse, le plus fort correspond à la base la plus faible et inversement.

14.3.3 Réaction entre un acide et une base

Constante de réaction

Soient deux couples acide/base :

— Couple A_1 / B_1 , et $[A_1] + [H_2O] \rightleftharpoons [B_1] + [H_3O^+]$;

— Couple A_2 / B_2 , et $[A_2] + [H_2O] \rightleftharpoons [B_2] + [H_3O^+]$.

On considère la réaction entre A_1 et B_2 . On a donc K_e , que l'on peut exprimer en fonction de K_{a_1} et de K_{a_2} .

$$K_r = \frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}$$

K_{a_1} est la constante d'acidité de l'acide du membre de gauche.

Si on connaît directement les pK_a , on peut calculer la constante d'équilibre ainsi :

$$K_r = 10^{pK_{a_2} - pK_{a_1}}$$

Avancement à l'équilibre

- $K_r < 1$: La réaction est très peu avancée à droite. Les concentrations des réactifs sont pratiquement égales aux concentrations de départ.

- $K_r > 1$: Dans ce cas l'équilibre est déplacé vers la droite, et ceci d'autant plus que K_r est grand devant 1.

- $K_r > 10^4$: On considère que la réaction est pratiquement totale.

Règle du Gamma (γ)

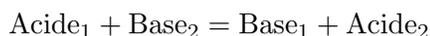
Lorsque l'on a deux couples en présence, la réaction qui a lieu se fait toujours entre la base la plus forte, et l'acide le plus fort. C'est ce que l'on appelle la réaction prépondérante.

Une réaction acido-basique met en jeu deux couples acide-base : le couple Acide₁/Base₁ et le couple Acide₂/Base₂.

Une réaction acide-base est une transformation chimique entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple acide/base, par l'intermédiaire d'un échange d'ions H⁺.

Pour équilibrer l'équation de la réaction qui a lieu entre les deux couples, on établit les demi-équations associées à chaque espèce chimique, puis on les additionne de façon à ne plus avoir de proton H⁺ (c'est-à-dire obtenir autant d'ions du côté des réactifs et des produits).

L'équation complète est donc une combinaison linéaire des deux demi-équations spécifiques de chaque couple :

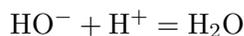


(cette équation est dite une "équation-bilan")

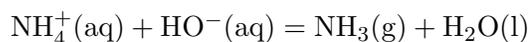
Exemple :

On met en présence une solution acide de chlorure d'ammonium (NH₄⁺(aq), Cl⁻(aq)) et une solution basique de soude (Na⁺(aq), HO⁻(aq)). On observe alors un dégagement gazeux d'ammoniac NH₃. Les ions Na⁺(aq) et Cl⁻(aq) ne participent pas à la réaction : ce sont des ions spectateurs. Il y a donc eu un transfert de proton de l'acide NH₄⁺ vers la base HO⁻.

On écrit alors :



On a donc



C'est l'équation-bilan de la réaction acido-basique. La position de l'équilibre est dépendante des valeurs de pK_a des couples concernés. Dans le cas présent, $pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) > pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$ donc la réaction est déplacée vers la droite (NH₃ est une base faible).

14.4 Exemples d'utilisation des réactions acido-basiques

14.4.1 Le cas particulier de la réaction totale acide fort/base forte

L'acide fort }
La base forte } en solution est totalement ionisé en $\begin{cases} \text{ion H}_3\text{O}^+ \\ \text{ion HO}^- \end{cases}$

La réaction est une réaction exothermique totale, d'équation réduite :



(réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau).

14.4.2 Les indicateurs colorés

Un indicateur coloré, c'est la forme acide ou basique d'un couple acide/base : les couleurs ou les teintes de ces deux formes (acide ou basique) sont différentes.

14.4.3 Point d'équivalence d'un dosage ph-métrique

À l'équivalence, les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation de réaction.

À l'équivalence, il y a autant de moles d'acide versé, que de moles de base versée.

Méthode de détermination du point d'équivalence

Deux méthodes : la méthode des tangentes, et la méthode de la dérivée première.

Pour les dosages Dans le cas d'un dosage, on a :

$$C_B = \frac{C_A V_{AE}}{V_B}$$

avec C_B et C_A en mol.L⁻¹, et V_{AE} et V_B dans la même unité.

14.4.4 Solution tampon

Définition

Une solution tampon est une solution dont le pH varie faiblement (ΔpH de l'ordre de $\frac{1}{10}$), quand on ajoute un acide fort ou une base forte, ou quand on dilue.

Préparation

- On mélange n moles d'un acide faible avec n moles de sa base conjuguée ;
- On mélange $2n$ moles d'un acide faible, avec n moles d'une base forte quelconque.

Solution tampon de pH donné

Pour obtenir une solution tampon de pH donné, on utilise pour la préparer un couple acide/base de pK_a de valeur le pH recherché.

Utilisations

Il est principalement utilisé pour l'étalonnage des pH-mètres, et pour permettre des réactions qui n'ont lieu qu'à un pH donné.

14.5 Calcul approché du pH d'une solution

14.5.1 Acide fort

Hypothèses :

- milieu acide : $\text{pH} < 6,5$
- dissociation totale

Pour un acide fort, $\text{pH} = -\log C$.

14.5.2 Base forte

Hypothèses :

- milieu basique : $\text{pH} > 7,5$
- dissociation totale

Pour une base forte, $\text{pH} = 14 + \log C$.

14.5.3 Acide faible

Hypothèses :

- milieu acide : $\text{pH} < 6,5$
- dissociation faible : $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$

Pour un acide faible, $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C)$

14.5.4 Base faible

Hypothèses :

- milieu basique : $\text{pH} > 7,5$
- dissociation faible : $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$

Pour une base faible, $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \log C)$

14.5.5 Ampholyte

Pour un ampholyte, $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$

Leçon de chimie n° 15

Solvants



Bibliographie

- *H-prépa chimie 2ème année PC**, Duruphty, Hachette
- *Chimie 2ème année PC**, Grécias, Tec et Doc
- *Monatges de chimie inorganique et générale*, Brénon-Audat, p. 139
- *Chimie générale*, Dunod, p. 124
- *Chimie PCSI*, Vuibert, p. 261
- *Chimie PCSI*, Ellipses, p. 121
- *Chimie PCSI*, Dunod, p. 381

Un solvant est une substance, liquide ou supercritique à sa température d'utilisation, qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. Les solvants sont utilisés dans des secteurs très diversifiés tels que le dégraissage, les peintures, les encres, la détergence, la synthèse organique, et représentent des quantités considérables en termes de tonnage et de chiffre d'affaires.

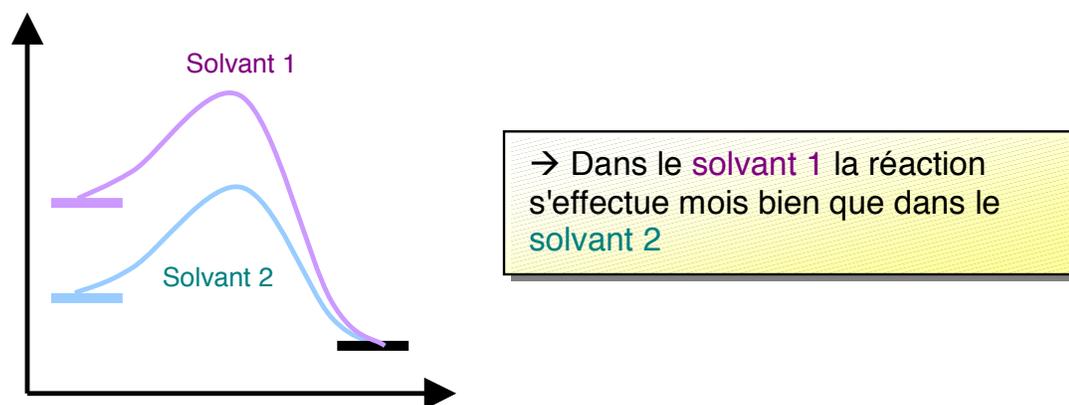
En chimie organique, il n'existe pas de solvant universel, et un bon solvant doit répondre à de nombreuses exigences.

15.1 Effets de solvant

15.1.1 Influence d'un solvant

Le solvant est la matière dans laquelle s'effectue la réaction, qui est donc présente en large excès. Le solvant n'intervient pas dans la réaction, on dit qu'il est chimiquement inerte.

Cependant, le solvant n'est pas inactif pour autant, il peut stabiliser, ou déstabiliser, un état de la réaction. On l'appelle l'effet de solvant. La vitesse de réaction s'en trouve alors modifiée, parfois de manière très importante. La réaction peut alors n'être possible que dans certains solvants.



15.1.2 Propriétés des solvants

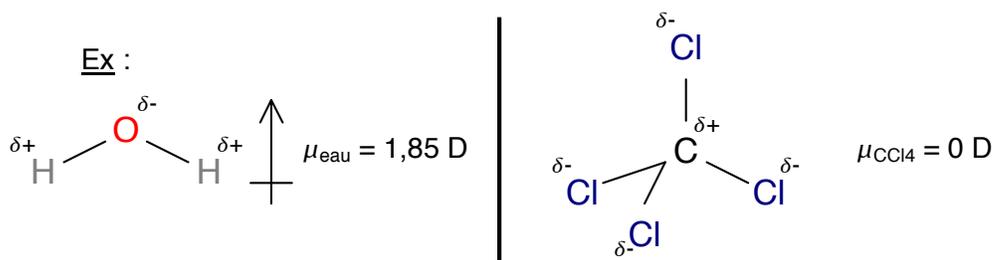
Le moment dipolaire

Le moment dipolaire caractérise le dipôle du solvant. On l'obtient par $\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$ où q est la différence de charge (en C) et r est la distance entre les deux atomes (en m).

Plus le moment dipolaire des molécules du solvant est élevée, plus celui-ci favorise la formation et le maintien des charges. On dit qu'il augmente son pouvoir ionisant.

15.1.3 Constante diélectrique

La constante diélectrique caractérise la permittivité du solvant.



On l'obtient par : $\epsilon_r = \Delta V_{vide} / \Delta V_{solvant}$

Plus la constante diélectrique du solvant est élevée, plus le solvant favorise la séparation des atomes voire empêche les molécules de réagir. On dit qu'elle augmente sont pouvoir dissociant.

Le solvant intervient également dans l'ionisation des molécules. Les solvants polaires (protiques ou aprotiques) favorisent la formation de paires d'ions, mais la dissociation ultérieure de ces paires d'ions est liée à la constante diélectrique : elle est d'autant plus importante que la permittivité relative ϵ_r est élevée : c'est ce qui apparaît dans le schéma suivant.

On peut retenir que

- si $\epsilon_r < 15$, la paire d'ion n'est pas dissociée : c'est le cas de l'éther, du dichlorométhane, du THF
- si $\epsilon_r > 40$, il n'y a plus de paires d'ions mais des ions séparés et solvatés.

15.1.4 Polarité et proticité

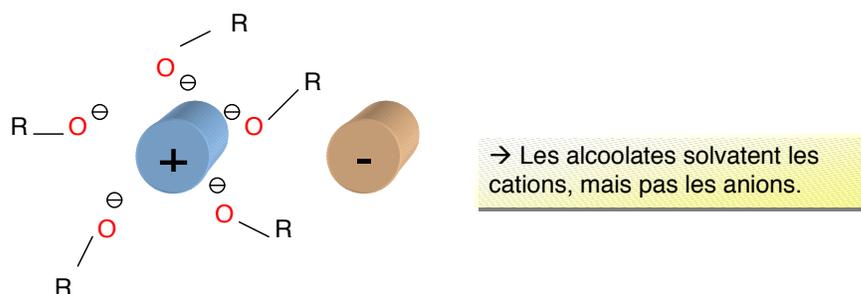
Pour classer les solvants on utilise plutôt les termes de polarité et de proticité :

- Un solvant est polaire s'il a un moment dipolaire et une constante diélectrique (sinon il est dit apolaire)
- Un solvant est protique s'il peut former des liaisons hydrogène (sinon il est dit aprotique)

Ex : H₂O est polaire protique tandis que CCl₄ est apolaire et aprotique

Remarque : la solvation des molécules est spécifique. L'effet du solvant varie donc selon les molécules concernées.

Ex :



15.1.5 Caractéristiques de quelques solvants

solvant	formule	ébullition (°C)	μ (D)	ϵ_r	protique	doublets disponibles
cyclohexane	C_6H_{12}	81	0	2		
toluène	$C_6H_5CH_3$	114	0,3	2,3		
éther	$(C_2H_5)_2O$	34,5	1,1	4		x
THF	C_4H_8O	66	1,8	7,6		x
dichlorométhane	CH_2Cl_2	40	1	9		
acétone	$(CH_3)_2CO$	56	2,8	20,5		x
DMF	$OCHN(CH_3)_2$	153	3,8	37		x
DMSO	$OS(CH_3)_2$	189	4,3	49		x
eau	H_2O	100	1,8	78,5	x	x
éthanol	C_2H_5OH	78	1,1	24	x	x
acide acétique	CH_3COOH	118	1,7	9	x	x

15.1.6 Autres facteurs influençant les solvants

Lorsqu'une molécule entre dans un solvant, elle désorganise sa structure. Ce processus est endotherme, il faut donc parfois chauffer le mélange pour pouvoir solvater.

L'encombrement stérique du solvant peut avoir une influence sur la solvation, réduisant ses effets, notamment sa polarité.

15.2 Classification des solvants

Solvants aprotiques apolaires :

Ces solvants n'influencent pas, ou très peu, la réaction. Ils sont souvent insolubles à l'eau.

On retrouve : hexane, benzène, toluène, CCl_4

Solvants protiques polaires :

Ces solvants peuvent former des liaisons hydrogène, possèdent un fort pouvoir ionisant et un pouvoir séparateur élevé. Ils sont souvent solubles à l'eau.

On retrouve : H_2O , alcools, acides carboxyliques.

Solvant aprotiques dipolaires :

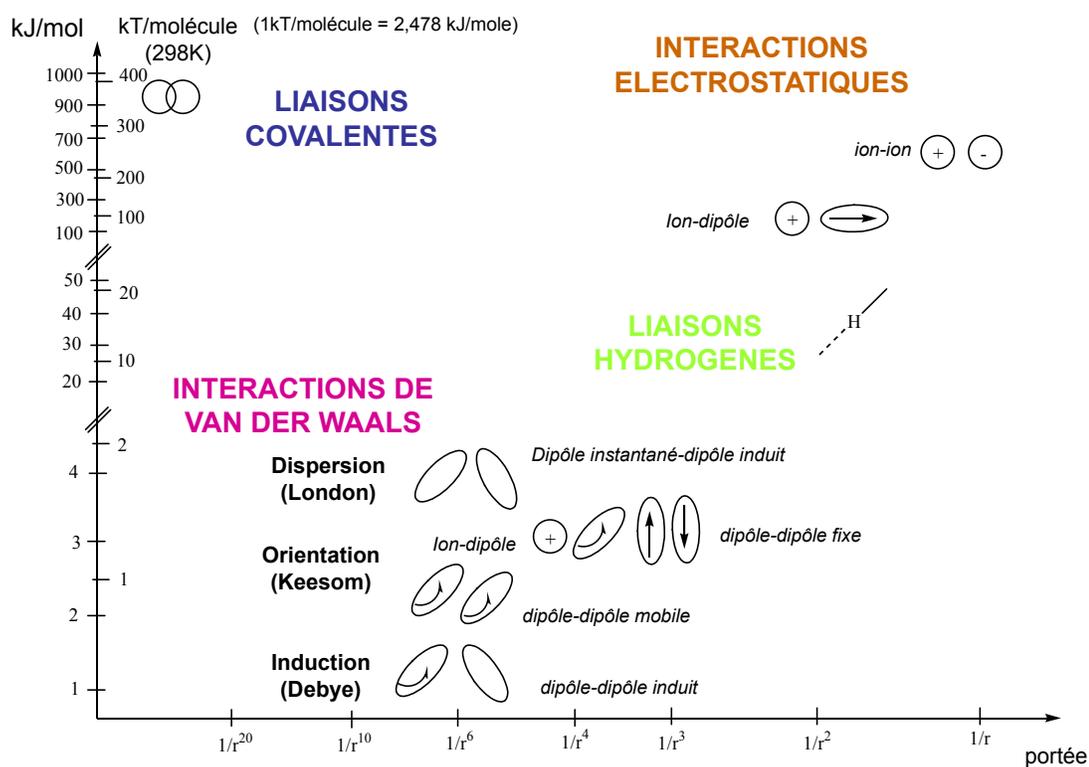
Ces solvants ne peuvent pas former de liaison hydrogène, mais leurs molécules agissent comme des dipôles. On observe que des charges opposées apparaissent par mésomérie. Ils possèdent un fort moment dipolaire et une constante diélectrique élevée.

On retrouve : DMF, DMSO, CH_3CN , NMP.

Solvants aprotiques peu polaires :

Ces solvants possèdent un moment dipolaire faible. Ils ne peuvent pas former de liaison hydrogène.

On retrouve : éthers, thioéthers, THF.

15.3 Les différentes interactions solvant-soluté

15.3.1 Les forces de van der Waals

Les forces de van der Waals ont trois origines :

- L'interaction électrostatique attractive ou répulsive entre deux multipôles permanents selon leurs orientations (effets d'orientation). On les appelle les forces de Keesom.
- L'interaction attractive entre un multipôle permanent et un multipôle induit (effets d'induction). On les appelle les forces de Debye.
- L'interaction électrostatique attractive entre deux multipôles induits (effets de dispersion). On les appelle les forces de London.

Terme Keesom

Cette énergie est liée aux forces de Keesom, dues à l'interaction entre deux molécules polaires.

L'interaction dipôle-dipôle est beaucoup plus faible qu'une interaction ion-dipôle puisque l'interaction se produit entre charge partielle. L'énergie potentielle typique de ce type d'interaction est de l'ordre de 2 kJ/mol. Elle varie de façon inversement proportionnelle avec la distance à la puissance 6 entre le centre des dipôles de chacune de ces molécules

$$E_{\text{Keesom}} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3(4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon)^2 \cdot k_B \cdot T} \right]$$

Terme de Debye

Cette énergie est liée aux forces de Debye, dues à l'interaction entre une molécule polaire et un dipôle induit.

$$E_{\text{Debye}} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2 + \mu_2^2 \cdot \alpha_1}{(4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon)^2} \right]$$

Terme de London

Cette énergie est liée aux forces de London, dues à l'interaction entre deux dipôles induits.

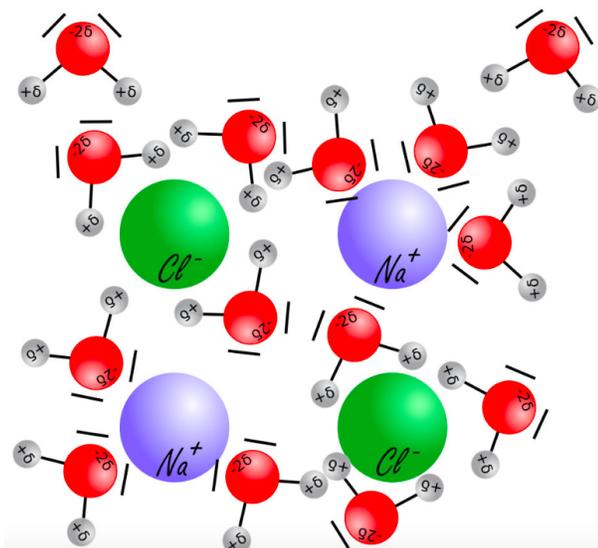
$$E_{\text{London}} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{3}{4} \cdot \frac{h \cdot \nu \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2} \right]$$

15.3.2 Liaisons hydrogène

La liaison hydrogène ou pont hydrogène est une force intermoléculaire impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote et le fluor. L'intensité d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle des forces de van der Waals.

Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur : le donneur possède une case quantique vide est composé d'un composé à H acide, c'est-à-dire un atome d'hydrogène lié à un hétéroatome (comme dans les amines, alcools, thiols) ; l'accepteur est composé d'un hétéroatome (uniquement azote, oxygène ou fluor) porteur d'un doublet non liant.

Lorsqu'une liaison hydrogène s'établit, les deux hétéroatomes se trouvent à une distance d'environ 0,25 nm.



15.4 Influence sur les réactions

15.4.1 Processus simples

Lorsqu'un processus fait intervenir des molécules chargées, la réaction est favorisée ou défavorisée selon que le solvant est polaire ou pas. Un solvant polaire favorisera la formation et la séparation des charges, tandis qu'un solvant apolaire favorisera la disparition des charges.



Lorsqu'un processus fait intervenir des molécules de charges neutres, la polarité du solvant n'a aucune influence.



Le solvant peut aussi influencer la réaction au niveau de l'état de transition, bloquant ou accélérant la réaction.

15.4.2 Influence des différents solvants

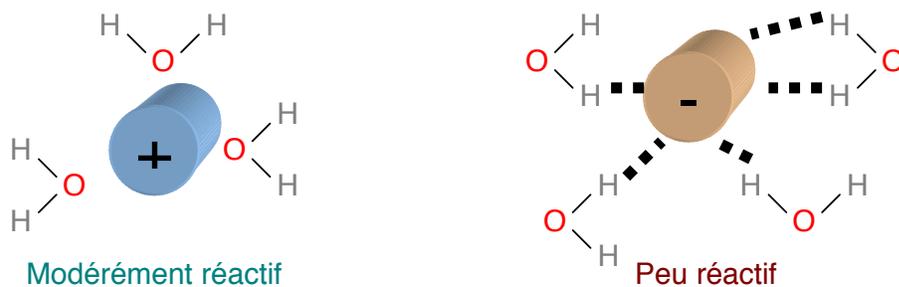
Solvants aprotiques apolaires

Les solvants aprotiques apolaires constituent les solvants de référence. Ils ne solvatent pas les molécules en fonction des charges portées par celles-ci.

Solvants protiques polaires

Les solvants protiques polaires solvatent les molécules chargées. Ils solvatent très fortement les anions grâce à des liaisons hydrogènes. Ceux-ci deviennent isolés et donc sont peu réactifs dans ce type de solvant.

Les cations sont aussi solvatés par le pôle électronégatif du solvant. Cette solvation est moins forte qu'avec une liaison hydrogène. Les cations sont modérément réactifs.

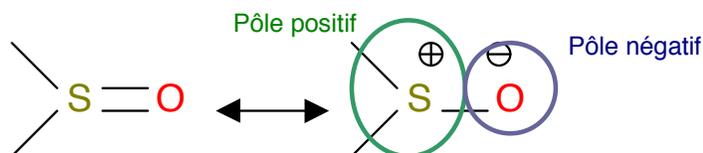


La force avec laquelle un solvant polaire solvate les ions dépend principalement de deux paramètres :

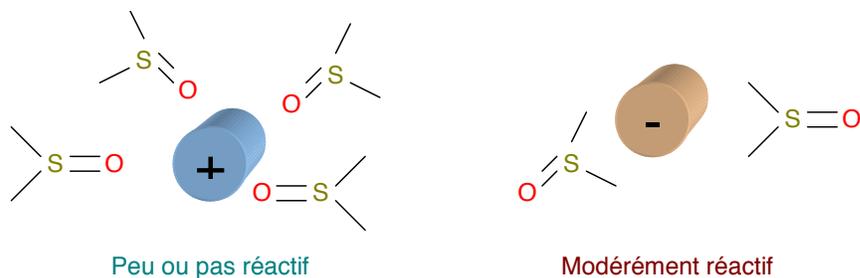
- Le nombre de liaisons hydrogènes possibles
- La gêne stérique du solvant

Solvants aprotiques dipolaires

Les molécules de ce type de solvant présentent l'apparition de charges par effet mésomère. On observe que la charge positive est diffuse, tandis que la charge négative est concentrée sur un seul atome.



Les solvants aprotiques dipolaires solvatent donc fortement les cations, les rendant peu ou pas réactifs. Quant aux anions, ils sont solvatés plus faiblement, ils restent modérément réactifs.



15.4.3 Notions de polarisabilité et de densité de charge

La polarisabilité d'un atome ou d'un groupe d'atomes est le fait que sous l'action d'un champ magnétique, cet atome ou ce groupe d'atomes voient leurs charges se déplacer en fonction du champ magnétique.

Cette notion est liée à la densité de charge. Plus la charge est concentrée sur un point précis, moins elle est polarisable, contrairement à une charge diffuse.

Ex :



15.5 Réactivité des molécules

15.5.1 Basicité et nucléophilie

En chimie organique, une base a un doublet d'électrons qui attaque un atome d'hydrogène, tandis qu'un nucléophile a un doublet d'électrons qui attaque un autre atome.

Une molécule peut être à la fois basique et nucléophile. Sa réactivité est modifiée par les conditions du milieu et la gêne stérique des constituants. On détermine alors la basicité et la nucléophilie d'une molécule, en fonction des conditions (solvant, température, etc).

De manière générale, plus la charge négative est concentrée, plus la molécule aura plutôt un caractère basique, tandis qu'une charge diffuse sera nucléophile.

15.5.2 Théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)

On peut identifier sur des molécules des sites mous et des sites durs. On les définit tels que :

- Une charge dense, petite et peu polarisable est un site dur
- Une charge dispersée, étendue et polarisable est un site mou

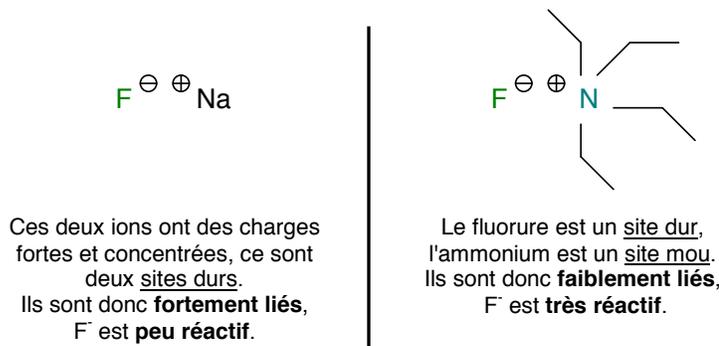
Un site dur réagira en priorité avec un autre site dur, tandis qu'un site mou réagira avec un autre site mou. En général, les réactions entre sites durs sont des réactions acide/base, et les réactions entre sites mous sont des réactions nucléophile/électrophile.

Ex : OH est plus dur que H₂O, R – O⁻ est plus dur de OH⁻ qui est plus dur que Ph – O⁻, plus dur que RCOO⁻.

15.5.3 Influence du solvant et du contre-ion

Influence du contre-ion

Un ion est plus réactif, s'il est moins lié fortement à son contre-ion, et inversement. Ainsi pour l'ion Fluorure :



Influence du solvant

Solvant protique polaire

Dans un solvant protique polaire, l'anion est solvatoé fortement par des liaisons hydrogènes. Plus l'anion est dur, plus la liaison hydrogène est efficace, plus il est solvatoé et donc moins il est réactif. Ainsi, dans ce type de solvant, pour l'ordre de solvatoé et de réactif des halogénures, on trouve :

- Solvatoé : F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻

- Réactif : I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻

Solvant aprotique dipolaire

L'anion est faiblement solvatoé par le solvant aprotique dipolaire. Ce qui varie ici est sa liaison avec le cation, qui est lui fortement solvatoé. L'ordre de réactif ne change pas, même si l'halogénure est quand même moins réactif que dans un solvant aprotique apolaire :

- Solvatation : $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

- Réactivité : $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

Leçon de chimie n° 16

Classification périodique



Bibliographie

- *H-prépa PCSI*
- *100 manipulations de chimie organique et inorganique*, Mesplède, p. 204
- *Chimie organique et minérale*, Le Maréchal, p. 263

A prévoir :

La hotte : presque toutes les manipulations se font sous hotte (les matières pures sont presque tous dangereuses). Pour nettoyer les objets étant entrés en contact avec le sodium, prévoir de l'éthanol absolu dans un récipient émaillé (réaction beaucoup moins forte qu'avec l'eau). La façon la plus simple de se débarrasser d'un reste de soufre est de le laisser brûler sous la hotte, la combustion continuera jusqu'à disparition du soufre. Le dibrome se manipule avec les gros gants en plastiques (produit extrêmement dangereux). A détruire en le mélangeant à de la soude ou du thiosulfate, puis on peut le jeter à l'évier.

Pour ne pas avoir à atteindre et allumer le bec Bunsen plusieurs fois, il suffit de le placer dans un support adapté avec toile métallique. On a déjà vu que les propriétés électroniques des éléments permettaient de les classer dans un tableau appelé classification périodique. Cependant, cette classification est bien plus ancienne que la découverte de ces propriétés électroniques, en tant déjà pourtant tout fait exacte. Quel lien peut-on faire entre les propriétés chimiques, les seules accessibles l'époque, et la position de l'atome dans la classification ?

16.1 Rappel sur les propriétés électroniques

Transparent 1 : table périodique et structure électronique : on peut déterminer la structure électronique d'un atome à partir de sa position dans la table.

Transparent 2 : énergie d'ionisation : elle croît vers la droite.

Transparent 3 : affinité électronique : elle croît vers la droite.

Les atomes gauche de la table perdent facilement leur premier électron : ce sont donc de très bons conducteurs de courant et de très bons réfléchissants (métaux, souvent blancs), ce sont aussi de très bons oxydants. Les atomes (hors gaz rares) droite de la table capturent facilement des électrons et sont donc de bons isolants, de bons réducteurs et sont souvent transparents ou colorés.

Transparent 4 : électronégativité : renforce les conclusions ci-dessus, en les étendant aux atomes engagés dans des liaisons.

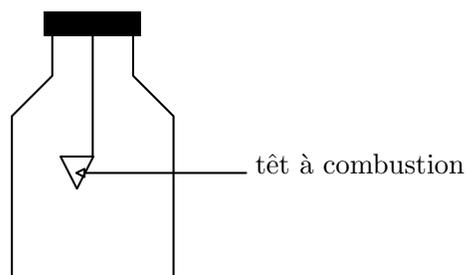
Voyons si les propriétés chimiques prévues ci-dessus se vérifient.

16.2 Propriétés chimiques et physiques des éléments chimiques

On se propose d'illustrer au laboratoire de quelques propriétés chimiques.

16.2.1 Formation et propriétés des oxydes

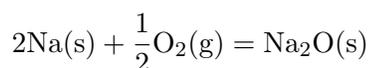
Nous allons nous intéresser aux éléments de la troisième période ($n = 3$).



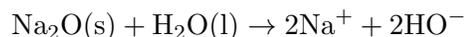
- **Le sodium** (expérience à faire) (conservé dans le pétrole) est un produit dangereux, solide très mou à l'état pur et dans à température ambiante. Prélever un morceau à l'aide

de pincettes (prévoir gants et lunettes). Le couper dans une assiette sèche en un tout petit morceau et gratter sa surface avec le couteau (pour retirer l'oxydation de surface, il doit être blanc brillant). Puis le mettre dans un têt à combustion et le chauffer au bec Bunsen pour l'enflammer dans l'air.

Puis porter le sodium enflammé dans un flacon de O_2 pur et parfaitement anhydre (réaction dangereuse si le sodium enflammé touche l'eau). Le sodium brûle selon une réaction exothermique avec flamme jaune et fumées blanches correspondant à des microcristaux d'oxyde Na_2O (et de peroxyde Na_2O_2). (beaucoup de flammes : prévoir un têt à combustion monté sur un couvercle en liège plein, pas de trou d'évacuation)



L'oxyde de sodium est basique car l'ion O^{2-} est une base forte.



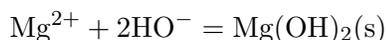
On obtient de l'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$). On peut également partir directement de la soude commerciale (hydroxyde de sodium sous forme de pastilles blanches, très soluble dans l'eau). Le test des ions HO^- peut se faire avec un indicateur coloré acido-basique (phénolphtaléine incolore, rose violet) ou avec des ions précipitants ($Fe^{2+} \rightarrow Fe(OH)_2(s)$ vert et $Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_3(s)$ rouille).

- **Le magnésium** (solide mou, souvent en ruban) donne une combustion bien plus vive dans O_2 pur que dans l'air. (l'expérience n'est pas prévue au programme.) La réaction est très exothermique avec émission de fumées blanches (microcristaux de magnésie MgO) et d'un fort rayonnement UV. L'eau sert à refroidir l'oxyde qui tombe et évite les chocs thermiques.

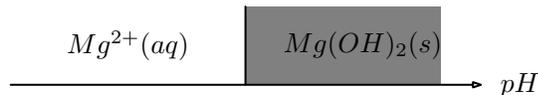
$2Mg(s) + O_2 = 2MgO(s)$ (magnésie = oxyde ionique). L'oxyde MgO est peu soluble et a un caractère basique : $MgO + H_2O = Mg(OH)_2(s)$ (précipité blanc).

Il fait virer la phénolphtaléine au rose violet.

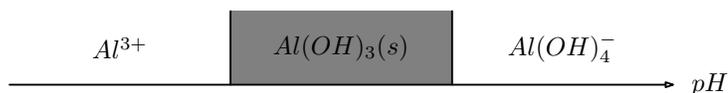
On peut également faire apparaître en tube à essai ce précipité d'hydroxyde de magnésium en partant d'ions $Mg^{2+}(aq)$ libres et en ajoutant $NaOH$.



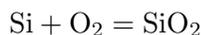
Remarquons qu'on ne peut dissoudre le précipité avec un excès de soude, ce que l'on peut représenter dans un diagramme de prédominance.



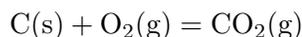
- **L'aluminium** (expérience non prévue) sous une forme très divisée (poudre d'aluminium dans une tube de verre) brûle avec une flamme blanche s'il est projeté dans la flamme d'un bec Bunsen. Mais par contre un fil d'aluminium ne brûle pas dans l'air (ou O_2 pur) comme un ruban de magnésium. En effet si nous chauffons un fil d'aluminium dans la flamme d'un bec Bunsen, nous voyons l'extrémité se ramollir puis fléchir comme s'il était enfermé dans une paroi invisible. L'aluminium s'est recouvert d'une couche d'alumine (oxyde réfractaire de très forte température de fusion $2040\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow Passivation). Lors de la fusion de Al ($660\text{ }^\circ\text{C}$), cette couche empêche l'écoulement. L'alumine existe sous deux formes : la forme anhydre $Al_2O_3(s)$ est un solide blanc (son minéral, la bauxite est rouge par la présence d'impuretés, le fer). La forme hydratée l'hydroxyde $Al(OH)_3(s)$ est à la fois soluble dans les acides et dans les bases. On peut visualiser ce caractère amphotère en partant d'ions $Al^{3+}(aq)$ libres et en ajoutant goutte à goutte de la soude diluée : précipitation de $Al(OH)_3(s)$ puis redissolution en milieu basique sous forme de complexe donnant l'ion aluminate.



- **Le silicium** est placé sous le carbone ; il est chimiquement plus réactif que le carbone en raison de son caractère métallique (en fait, c'est un semi-métal ; nous y reviendrons ultérieurement). Il brûle dans le dioxygène à $400\text{ }^\circ\text{C}$ selon une réaction fortement exothermique.



Nous ferons une exception à la ligne $n = 3$, en décrivant plutôt ici la combustion du carbone, vu l'importance de cet élément. (expérience à faire) On utilise un morceau de fusain ou de charbon de bois que l'on enflamme au bec Bunsen puis on le porte dans un flacon de dioxygène. Il y a une vive incandescence, mais la flamme reste peu éclairante. A la fin de la combustion, enlevons le bouchon et le carbone restant éventuellement. Introduisons de l'eau dans le flacon, fermons-le et agitions. Il se produit un effet ventouse, preuve de la dissolution d'un gaz.

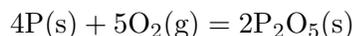


L'ajout d'hydroxyde de calcium (ou eau de chaux) le caractérise (précipité blanc de calcaire) : l'eau de chaux se trouble.



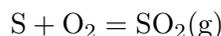
Remarquons également que $\text{CO}_2(\text{aq})$ est un diacide (comportement analogue à H_2CO_3), qui peut être mis en évidence par la couleur jaune obtenue avec le bleu de bromothymol, ou avec un papier pH.

- **Le phosphore** est très dangereux (inflammabilité et toxicité des vapeurs) et la manipulation sera évitée :



Remarque : La mise en solution du P_2O_5 conduit à l'acide phosphorique H_3PO_4 .

- **Le soufre**, sous forme de fleur de soufre (poudre jaune) brûle à l'air libre mais on évitera cette manipulation en raison de la forte toxicité des gaz dégagés. (expérience à faire) Nous réalisons la combustion du soufre dans le dioxygène sous hotte, en plaçant de la fleur de soufre dans un têt à combustion, en l'enflammant avec une allumette et en le plongeant dans le flacon de dioxygène (étanche, la plaque de liège doit bien le couvrir). Le soufre brûle avec une flamme bleue.



La réaction est exothermique et auto-entretenue. Il se forme aussi un peu de SO_3 (trioxyde de soufre : fumées blanches). Si l'eau avait été coloré par du bleu de bromothymol (en bleu), elle est désormais jaune, preuve de la dissolution d'un gaz d'acide ($\text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$). On peut ainsi mettre en évidence le caractère réducteur du dioxyde de soufre en décolorant le permanganate de potassium dilué).

- **Le chlore** ne donne pas lieu à une réaction directe avec le dioxygène, mais il existe des oxydes de chlore covalents : Cl_2O (oxyde de dichlore), ClO_2 (dioxyde de chlore), ClO_3 (trioxyde de chlore). Ce sont des gaz toxiques, irritants et parfois explosifs. En solution, existent HOCl (acide hypochloreux), HClO_2 (acide chloreux), ClO_3^- (chlorate) et ClO_4^- (perchlorate), les deux derniers correspondant à des acides forts (chlorique et perchlorique). On peut ainsi mettre en évidence la définition chimique des métaux : un atome est métallique s'il possède au moins un oxyde basique. Un non-métal a tous ses oxydes acides.

16.2.2 Propriétés des alcalins

Famille des alcalins

Elle comprend les éléments : Li, Na, K, Rb, Cs et Fr. Ce sont les éléments de la colonne 1 à l'exception de H qui a un comportement spécial. Tous ces éléments ont un seul électron s sur leur couche externe : ils sont en ns^1 . Cette identité de structure externe entraîne l'identité des propriétés (physiques et chimiques), mais avec une évolution continue de Li à Fr. La tendance de ces éléments, qui sont des métaux, est de perdre leur électron s pour donner les cations correspondants : $\text{Na} = \text{Na}^+ + e^-$ par exemple. On constate que ces éléments, susceptibles de perdre un électron, sont réducteurs. Alors se pose la question : comment évolue le caractère réducteur dans cette famille ? Cette tendance à perdre un électron est mesurée par l'électropositivité, le caractère réducteur augmente du lithium vers le francium (l'électronégativité décroît). Ce sont des réducteurs très énergétiques. Les métaux alcalins, par suite de la présence d'un seul électron s sur le niveau externe, seront monovalents. La plupart des composés seront ioniques.

Illustration avec le sodium

Nous rappelons que manipuler le sodium est dangereux. En présence d'eau ou d'air, il peut donner une réaction explosive.

- Action du sodium sur le dioxygène : cette manipulation a déjà été décrite plus haut) (Na_2O ionique).

- Action du sodium sur l'eau : (à faire) prélever un morceau de sodium de très petite taille (demi-grain de riz) et à l'aide de pinces métalliques, le laisser tomber dans un cristalliseur contenant de l'eau ($\text{pH} \sim 7$) et recouvrir aussitôt ce dernier par une toile métallique ou une plaque de plexiglass pour se protéger des projection (surtout pas de verre, trop fragile). Ne pas oublier lunettes et écran de protection. Le sodium flotte sur l'eau ($d < 1$) et disparaît peu à peu selon :



L'ajout de phénolphthaléine en début ou en fin de réaction donne une couleur violette caractéristique de l'hydroxyde de sodium (ou soude) obtenu. On a donc mis en évidence les propriétés réductrices des alcalins.

16.2.3 Propriétés des dihalogènes et halogénures

Famille des halogènes

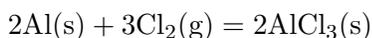
Cette famille comprend les éléments : F, Cl, Br, I, At (l'astate étant radioactif ne sera pas étudié). Ce sont les éléments de la colonne 17. La structure électronique de tous ces éléments est en ns^2np^5 .

Comme dans le cas des alcalins, c'est cette identité de structure qui entraîne l'identité des propriétés des halogènes, mais avec une évolution continue de F à I. La structure saturée en s^2p^6 des gaz nobles (colonne 18) étant particulièrement stable, l'évolution des éléments de cette famille sera tout à fait différente de celle des alcalins. Tout halogène, pour acquérir la structure d'un gaz noble, peut soit perdre sept électrons, soit gagner un électron. On comprend que cette deuxième possibilité soit favorisée énergétiquement : par exemple : $\text{Cl} + e^- = \text{Cl}^-$. Ces éléments, susceptibles de fixer un électron, sont à l'état de corps simples des oxydants. Le caractère oxydant varie comme l'électronégativité : il décroît avec Z .

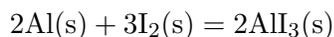
Propriétés des dihalogènes en voie sèche

- Etat physique : on peut observer que le dichlore est un gaz jaune verdâtre, le dibrome un liquide rouge et le diiode un solide gris brillant. Le passage à l'état vapeur est aisé : vapeurs rouges pour Br_2 et violettes pour I_2 .

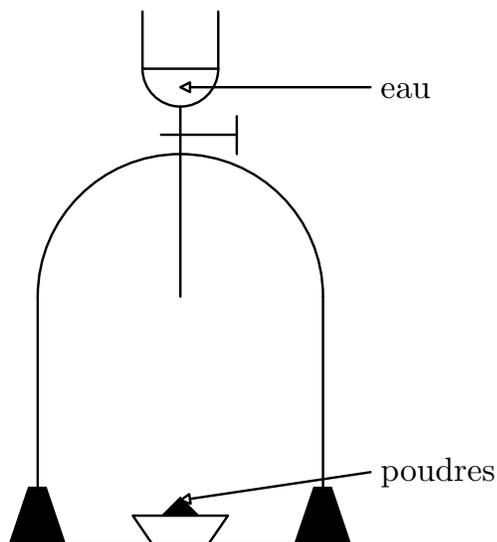
- Action du dichlore sur les métaux : nous avons déjà décrit l'action du dichlore sur le sodium. On peut de même réaliser l'action du dichlore sur l'aluminium. (à faire) : De la poudre d'aluminium portée au rouge puis placée dans un flacon de dichlore sec conduit à des fumées blanches de Al_2Cl_3 :



- Action du dibrome ou diiode sur les métaux : Br_2 et I_2 réagissent facilement sur la plupart des métaux. Attention le dibrome liquide est particulièrement dangereux tant que pour ses vapeurs toxiques que pour ses risques d'explosion au contact de certains corps. On pourrait réaliser par exemple l'action de I_2 sur l'aluminium (à faire) : 4 g de diiode broyé dans un mortier mélangé à 1 g de poudre Al(s) additionné d'une goutte d'eau catalyseur donne une vive réaction avec flammes et nuage d'iode. Il reste dans le mortier :

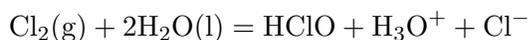


Utiliser la hotte et une cloche à réservoir pour l'eau : le nuage d'iode est très salissant.

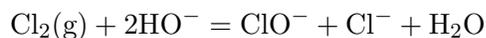


Solutions aqueuses de dihalogènes

- Eau de chlore : elle est obtenue en faisant barboter un courant de $\text{Cl}_2(\text{g})$ dans de l'eau. La solution est jaunâtre et présente un pH acide. Dans cette réaction, le dichlore a joué à la fois le rôle d'oxydant (Cl_2/Cl^-) et le rôle de réducteur ($\text{HClO}^-/\text{Cl}_2$).



- L'eau de chlore est un oxydant puissant en milieu acide comme en milieu basique, l'eau de javel correspond au mélange $\text{Na}^+, \text{Cl}^- + \text{Na}^+, \text{ClO}^-$.

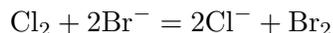


- On peut tester le pouvoir oxydant d'une eau de javel en oxydant en tube à essai l'ion Fe^{2+} (sel de Mohr) en Fe^{3+} bien fraîche (le programme impose de tester les ions Fer(III) en milieu thiocyanate $\text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

- Comparaison des couples X_2/X^-

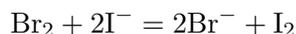
On peut classer le pouvoir oxydant en comparant les trois couples Cl_2/Cl^- , Br_2/Br^- et I_2/I^- en tubes à essai.

- L'ajout de l'eau de chlore dans une solution de bromure de potassium (KBr) donne l'apparition de Br_2 rougeâtre tandis que l'ajout d'eau de brome dans une solution de KCl ne provoque aucune réaction :



Le dichlore est plus oxydant que le dibrome.

- L'ajout d'eau de brome dans une solution de KI conduit à une coloration brune due à I_2 (que l'on peut caractériser avec l'empois d'amidon ou le thiodène). La réciproque ne donne aucune réaction :



Le dibrome est plus oxydant que le diiode.

Conclusion : le pouvoir oxydant décroît dans une colonne de la classification comme l'électronégativité. On a mis en évidence les propriétés oxydantes des halogènes purs et de leurs solutions aqueuses.

Précipitation des halogénures

(seules les expériences suivantes se font en dehors de la hotte) Les ions halogénure X^- possèdent la structure saturée du gaz noble. Ils n'ont pas de caractère réducteur. On les caractérise par leurs réactions de précipitation.

- Action du nitrate d'argent

- Dans trois tubes à essais contenant respectivement du chlorure, du bromure et de l'iodure de potassium, on verse un peu de nitrate d'argent dilué (à faire). Nous observons trois précipités :

$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl(s)}$ précipité blanc cailleboté (analogie au lait caillé) ;

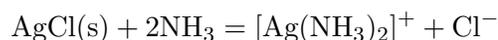
$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr(s)}$ précipité blanc jaunâtre ;

$\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI(s)}$ précipité jaune clair.

- Si nous séparons ces tubes à essais en deux parties, nous portons à la lampe UV une partie de chacun des précipités. Ces précipités deviennent noir-violet. Il se produit une réaction photochimique analogue à la formation du négatif en photographie.

- (hors programme) Si nous prenons la seconde partie de chacun des précipités et si nous rajoutons une solution d'ammoniaque concentrée, nous obtenons la dissolution complète du AgCl(s) , partielle de AgBr(s) et infime de AgI(s) .

Cela s'interprète par la formation du complexe soluble $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

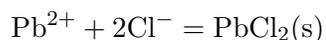


On peut donc conclure que l'iodure d'argent est le moins soluble, donc le plus stable des trois précipités.

- Action du nitrate de plomb

(de la même façon, la précipitation est au programme, mais pas la redissolution) On peut réaliser une manipulation semblable à la précédente par ajout d'une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$). On obtient trois précipités, $\text{PbCl}_2(\text{s})$ blanc, $\text{PbBr}_2(\text{s})$ blanc-jaune et $\text{PbI}_2(\text{s})$ jaune vif. Mais désormais ils sont insolubles dans l'ammoniac, mais solubles à chaud.

Décrivons par exemple l'action sur KCl.



Si nous chauffons fortement le tube, nous voyons le précipité disparaître : la solubilité du chlorure de plomb augmente avec la température, ce qui constitue un test des ions Pb^{2+} .

Solides cristallins



Bibliographie

- *H-prépa chimie 2ème année PC**, Duruphty, Hachette
- *Chimie 2ème année PC**, Grécias, Tec et Doc

17.1 Le solide cristallin

17.1.1 La phase solide

On définit la phase solide par sa propriété de posséder une forme propre. La phase solide est dense et quasiment incompressible.

Ordre de grandeur : Masse volumique d'un solide : $\rho_{sol} \sim 1 \text{ kg.L}^{-1}$.

17.1.2 Solides amorphes

Les solides amorphes, tels les verres, ne présentent pas d'ordre à grande distance.

17.1.3 Solide cristallin

Un solide cristallin ou cristal est un arrangement spatial périodique d'atomes ou de groupes d'atomes. Un cristal présente donc un ordre à grande distance.

17.1.4 Le modèle du cristal parfait

Le cristal parfait

On appelle cristal parfait, un cristal d'extension spatiale infinie et parfaitement périodique.

Un cristal réel contient un nombre très grand mais fini d'atomes. Il n'est pas parfaitement périodique car il présente des défauts comme des lacunes ou des dislocations.

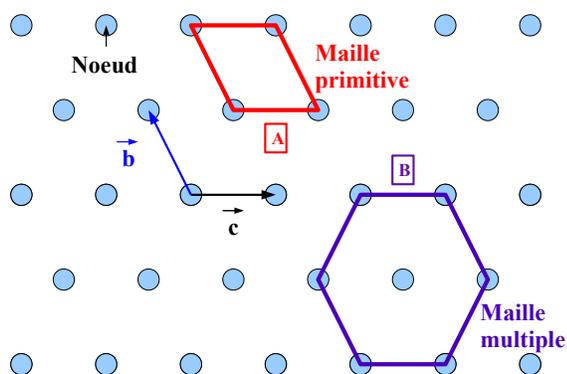
Dans la suite nous nous plaçons dans le cadre du modèle du cristal parfait. On décrit alors géométriquement le cristal à l'aide de deux notions : le réseau et le motif.

Réseau

On appelle réseau un ensemble de points équivalents de l'espace appelés nœuds. Chaque nœud se déduit des autres par un nombre entier de translation élémentaire du réseau.

Exemple : réseau à deux dimensions (réseau hexagonal) : les vecteurs \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs de base du réseau. Chaque nœud du réseau se déduit d'un autre nœud par une translation de vecteur \vec{t} :

$$\vec{t} = \mu\vec{b} + \lambda\vec{c} \text{ avec } (\mu, \lambda) \in \mathbb{Z}^2$$



Ne pas confondre réseau et cristal. Le réseau est une notion abstraite purement mathématique tandis que le cristal est un objet physique.

Maille

La maille d'un réseau est un élément de volume fermé qui engendre le réseau par translation.

La multiplicité m d'une maille est le nombre de nœuds contenus dans cette maille.

Soit une maille de vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Le volume V de la maille vaut :

$$V = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$$

Motif

Le motif est la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation : en pratique un atome ou un groupe d'atomes.

Cristal

La structure d'un cristal parfait est décrite par la donnée de son réseau cristallin et de son motif.

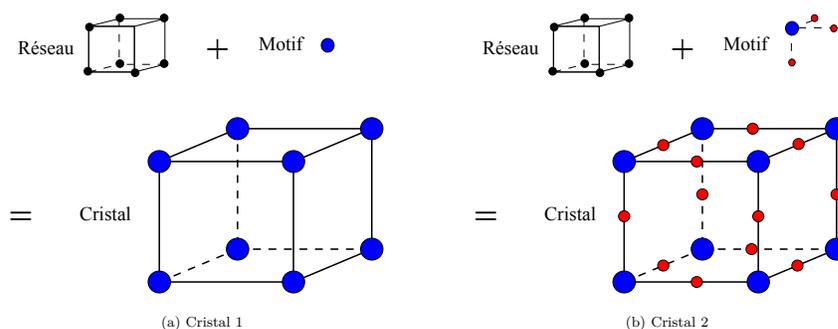
$$\text{Cristal} = \text{Réseau} + \text{Motif}$$

17.1.5 Plans réticulaires : indices de Miller

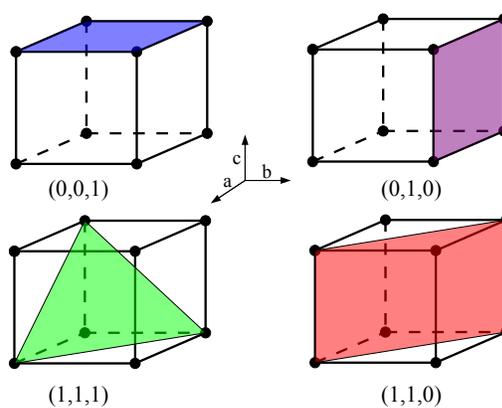
On appelle plans réticulaires, toute famille de plans parallèles les uns aux autres contenant l'intégralité des nœuds du réseau.

En pratique, tout plan contenant trois nœuds en contient une infinité et est un plan réticulaire.

On repère les plans réticulaires par les indices de Miller. Le plan d'indice (i, j, k) coupe les vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ de la maille en a/i , b/j et c/k .



Exemples de plans réticulaires :



17.1.6 Exemple du réseau cubique simple

Sur l'exemple de ce réseau, nous définissons les notions relatives à un cristal (compacité, coordinence, masse volumique...).

On prend l'exemple du polonium qui est le seul élément cristallisant suivant le réseau cubique simple.

Réseau/maille

Maille cubique simple (c.s.) :

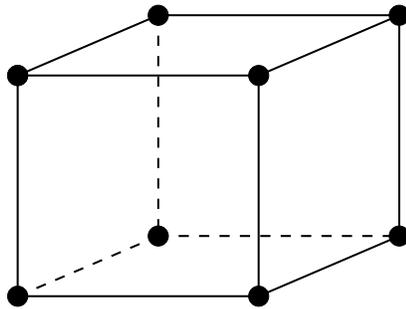
Multiplicité $m = 1$.

Paramètre de maille $a =$ longueur de l'arête de la maille cubique.

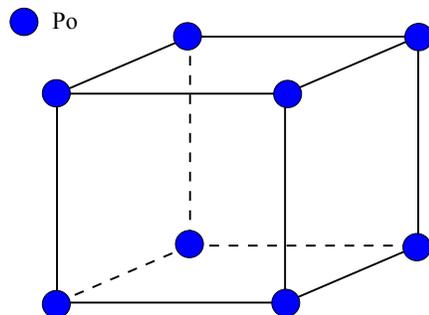
Motif/cristal

Le motif est un atome de Polonium. Par simplicité, on choisit l'origine du réseau de façon à ce que chaque nœud coïncide avec le centre d'un atome de Polonium.

Maille cubique simple :



Cristal de Polonium :



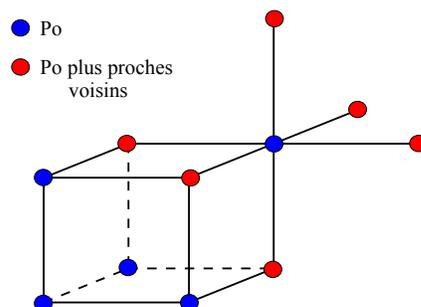
Modèle des sphères dures

Les atomes de la maille sont assimilés à des sphères dures (pas d'interpénétration). Les atomes plus proches voisins sont supposés tangents.

Coordinance

La coordinance A/B d'un cristal est le nombre d'atomes B plus proches voisins de l'atome A.

Pour le polonium la coordinance Po/Po vaut 6.



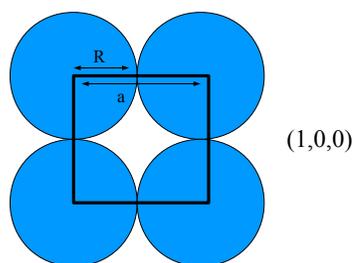
Compacité

On appelle compacité c d'un cristal le volume relatif occupé par les atomes du motif dans la maille.

$$c = \frac{mV_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}}$$

où m est la multiplicité de la maille, V_{motif} le volume du motif et V_{maille} le volume de la maille.

Compacité du polonium :



On se place dans le cadre du modèle des sphères dures tangentes .

$$V_{\text{maille}} = a^3 \quad \text{et} \quad V_{\text{motif}} = \frac{4}{3}\pi R^3$$

Tangence des plus proches voisins : $a = 2R$ d'où

$$c = \frac{1}{8R^3} \times \frac{4\pi R^3}{3} = \frac{\pi}{6} \simeq 0,52$$

Masse volumique

La masse volumique étant une grandeur intensive, on peut l'évaluer sur une maille.

La masse volumique ρ du cristal est définie par :

$$\rho = \frac{m \times m_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}}$$

Masse volumique du cristal de polonium

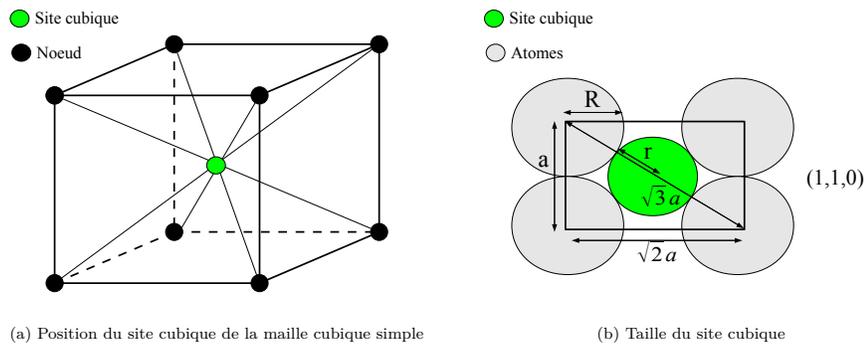
Pour le polonium, les tables donnent $a = 335,2 \text{ pm}$, et $M_{Po} = 209 \text{ g.mol}^{-1}$.

$$\rho_{Po} = \frac{M_{Po}}{\mathcal{N}_a}$$

Sites interstitiels

La compacité d'un cristal est toujours inférieure à 1. Il existe alors des lacunes dans lesquelles d'éventuels autres atomes peuvent s'insérer (dans certains alliages par exemple). On appelle ces lacunes : sites interstitiels.

Site cubique du cristal de polonium :



Dans l'exemple du réseau cubique simple, un atome peut s'insérer au centre de la maille : il d'agit d'un site cubique.

Taille du site cubique

On cherche le rayon maximale r_C de l'atome qu'on peut insérer dans le site cubique. Par définition r_C est la taille du site.

Pour cela on suppose qu'il y a tangence entre l'atome inséré de rayon r_C et les atomes du motif de rayon R . La tangence se fait suivant la diagonale du cube donc :

$$2R + 2r_C = a\sqrt{3}$$

Il y a toujours tangence entre atomes de polonium plus proches voisins suivant un arête de la maille :

$$2R = a$$

d'où

$$r_C = \frac{\sqrt{3} - 1}{2}a = 122,7 \text{ pm}$$

Seuls les atomes de rayons $r \leq r_c$ peuvent s'insérer dans le site.

17.1.7 Limites du modèle du cristal parfait

- bien que contenant un très grand nombre d'entités chimiques ($N_A \sim 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), un cristal réel n'en contient qu'un nombre fini.

L'existence de bords influe sur les propriétés du cristal.

- un cristal réel présente des défauts comparativement au modèle théorique du cristal parfait qui sont autant de ruptures dans la périodicité de l'arrangement des entités chimiques constituant le cristal :

- dislocations,
- impuretés,
- lacunes.

Ces modifications de l'arrangement spatial modifient les propriétés du cristal et sont parfois recherchées (lacunes ? centres colorés, impuretés ? dopage des semi-conducteurs).

17.2 Cristaux métalliques

Contrairement au polonium, la majorité des cristaux forme des structures de compacité maximale. Nous décrivons dans ce paragraphe les deux types de réseau de compacité maximale : le réseau hexagonal compact (h.c.) et le réseau cubique faces centrées (c.f.c).

17.2.1 La liaison métallique

Un modèle simple d'un métal consiste à le considérer comme un réseau de cations dans lequel certains électrons de valence dits électrons libres sont libres de circuler dans tout le métal. L'interaction entre ce gaz d'électrons et les cations assurent principalement la cohésion du métal : c'est la liaison métallique.

17.2.2 Modèle des sphères dures

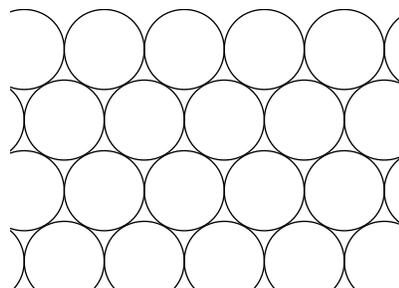
Les atomes sont assimilés à des sphères dures de rayons R . Dans les métaux, on suppose que les sphères plus proches voisines sont tangentes. Ceci permet de définir le rayon métallique d'un atome.

17.2.3 Compacité maximale dans le plan

Compacité maximale dans le plan : on positionne les atomes, assimilés à des sphères dures, comme dans un étalage d'oranges.



(a) Etalage d'oranges

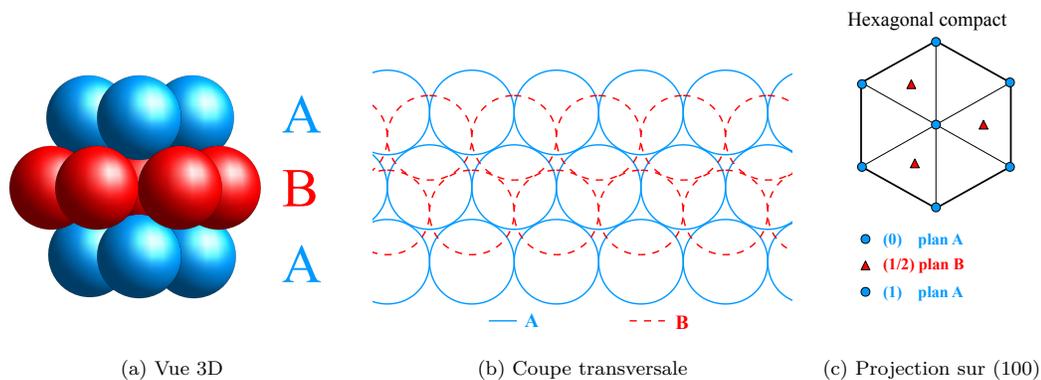


(b) Plan de compacité maximale

17.2.4 Compacité maximale dans l'espace

On admet que la compacité maximale dans l'espace s'obtient par superposition de plans de compacité maximale. Deux types d'empilement de plans compacts sont possibles :

- ABAB... réseau hexagonale compact (h.c.) ;
- ABCABC... : réseau cubique faces centrées (c.f.c.).



17.2.5 Réseau hexagonal compact (h.c.)

Réseau/maille

Maille hexagonale $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ avec

$$a = b \neq c$$

$$(\vec{a}, \vec{c}) = \frac{\pi}{2}, (\vec{b}, \vec{c}) = \frac{\pi}{2}, (\vec{a}, \vec{b}) = \frac{\pi}{3}$$

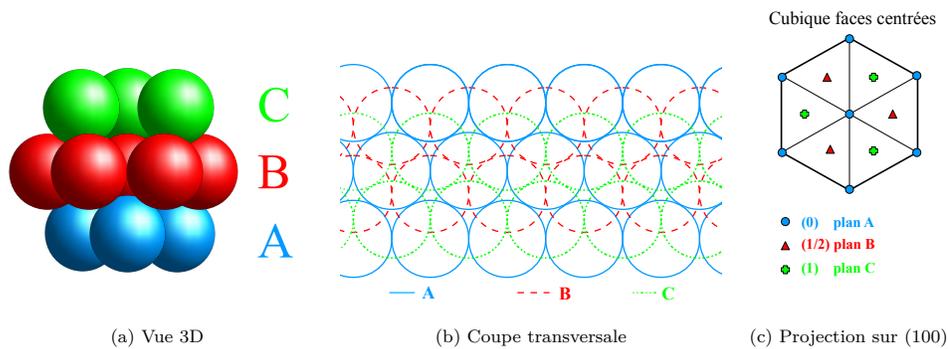
Multiplicité : $m = 2$.

Cristal

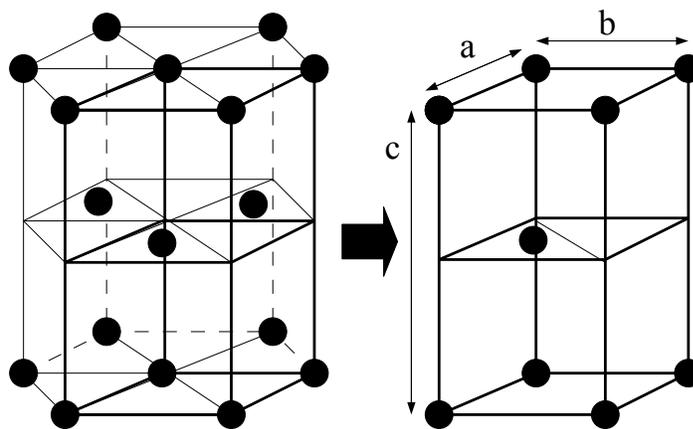
Exemple du magnésium.

Motif : 1 atome métallique (magnésium) centré sur chaque nœud du réseau.

Empilement ABC :



Maille hexagonale :



Coordinance

Par construction la coordinaire vaut 12 : 6 plus proches voisins dans le plan, 3 plus proches voisins au dessus, 3 plus proches voisins en dessous.

Compacité

Volume du motif (on note R le rayon de l'atome de magnésium) :

$$V_{motif} = \frac{4}{3}\pi R^3$$

Volume de la maille :

$$V_{\text{maille}} = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = a^2 c \sin \frac{\pi}{3} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

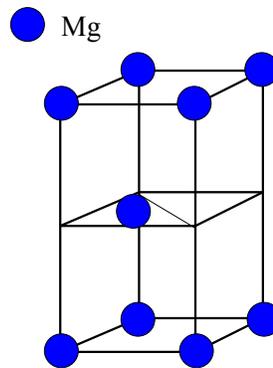
Exprimons c en fonction de a ,

$$a^2 = \frac{4}{9} h^2 + \frac{c^2}{4} \quad \text{avec} \quad h = a \cos \frac{\pi}{6} = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

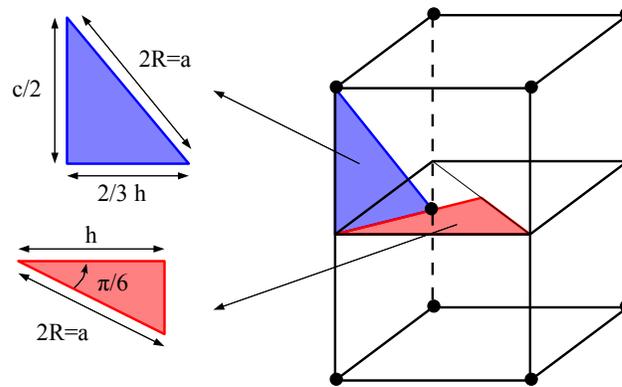
Donc

$$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}} a$$

Cristal de magnésium :



Calcul de la compacité du réseau hexagonal :



D'où

$$V = a^3 \sqrt{3}$$

La tangence des sphères impose $a = 2R$.

La multiplicité de la maille est $m = 2$.

La compacité du réseau hexagonal compact vaut donc :

$$c = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74$$

C'est la compacité maximale d'un cristal.

Masse volumique

Avec $M_{Mg} = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$ et $a = 320,9 \text{ pm}$:

$$\rho = \frac{mM_{Mg}}{\mathcal{N}_a \sqrt{2} a^3} = 1,73.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Sites interstitiels

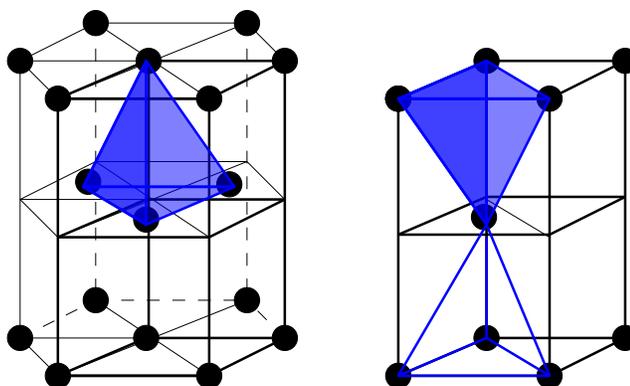
Sites octaédriques

Il s'agit d'une lacune, d'un vide créé par l'absence de plan compact de type C. Elles apparaissent en $\frac{c}{4}$ et $\frac{3c}{4}$. Ce site est de nature octaédrique (voir réseau c.f.c.).

La maille hexagonal contient 2 sites octaédriques.

Sites tétraédriques

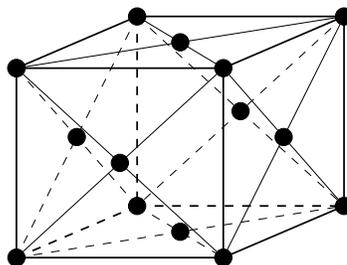
La maille hexagonal contient 4 sites tétraédriques : 2 sites par arête de longueur c , chacun partagé par 4 mailles ; et deux sites propres.



17.2.6 Réseau cubique faces centrées (c.f.c.)

Réseau/Maille

Maille conventionnelle : $m = 4$. Paramètre de maille a , arête du cube.



Cristal

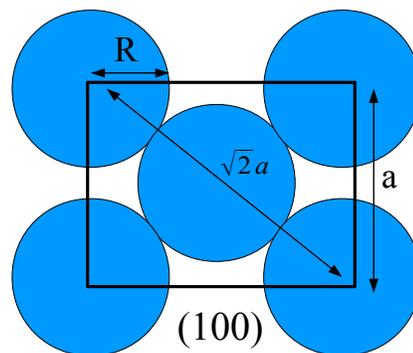
Motif : 1 atome métallique centré sur chaque noeud. Exemple : fer γ .

Coordinance

Par construction la coordinnence vaut 12 .

Compacité

Par construction la compacité est la même que pour le réseau hexagonal compact. Le calcul est cependant bien plus facile.



Volume de la maille :

$$V_{maille} = a^3$$

Volume du motif :

$$V_{motif} = \frac{4}{3}\pi R^3$$

La tangence des atomes plus proches voisins impose :

$$4R = a\sqrt{2}$$

D'où la compacité :

$$c = 4 \times \frac{4}{3}\pi R^3 \times \frac{1}{16\sqrt{2}a^3} \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74$$

C'est la compacité maximale d'un réseau.

Masse volumique

Avec $M_{Fe} = 55,9 \text{ g.mol}^{-1}$ et $a = 364,8 \text{ pm}$:

$$\rho_{Fe} = 4 \frac{M_{Fe}}{N_a a^3} \simeq 7,68.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

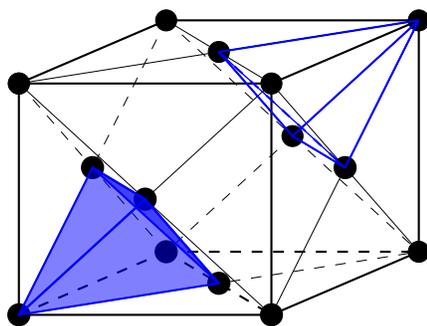
Sites interstitiels

8 sites tétraédriques (centre des 1/8 de cube) :

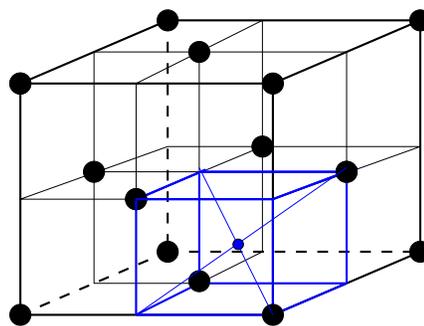
Calculons la taille r_T des sites tétraédriques.

On raisonne dans un 1/8 de cube, par exemple dans le plan $(2, 2, 0)$. D'après le schéma :

$$r_T + R = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$



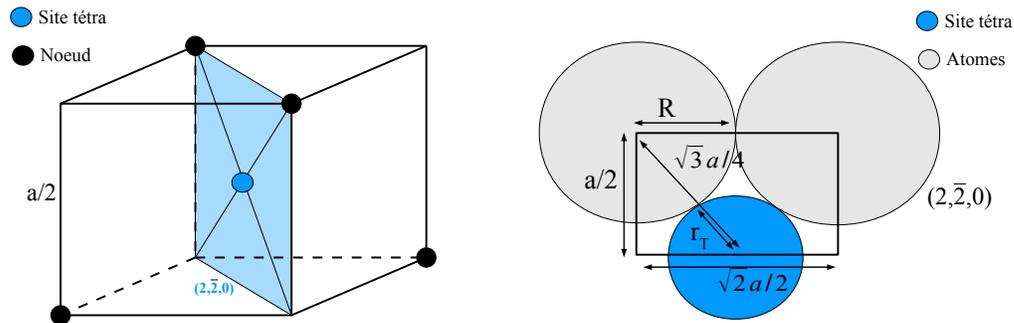
(a) Sites tétraédriques



(b) Centre des sites tétraédriques

Taille des sites tétraédriques du réseau c.f.c.

La tangence des plus proches voisins du réseau impose : $4R = a\sqrt{2}$



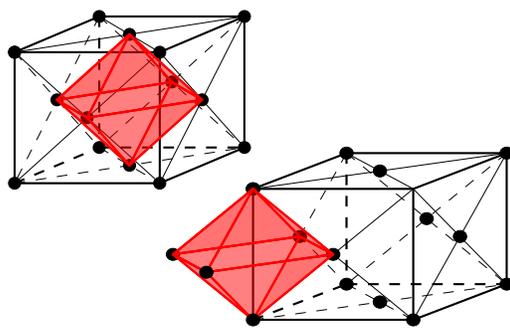
$$r_T = \frac{\sqrt{3} - \sqrt{2}}{4} a \simeq 46,4 \text{ pm}$$

Sites octaédriques

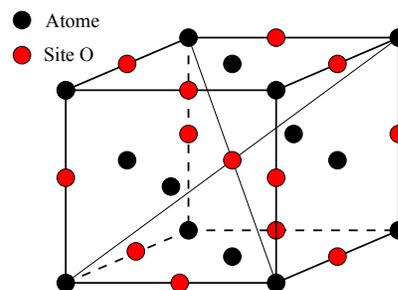
4 sites octaédriques (centre des 1 de cube) : 1 site au milieu de chaque arête, chacun partagé par 4 mailles, 8 et 1 site propre au centre de la maille :

La taille r_O des sites octaédriques du réseau cubique face centrée vaut :

$$r_O = \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) \frac{a}{2}$$



(a) Les deux types de site octaédrique

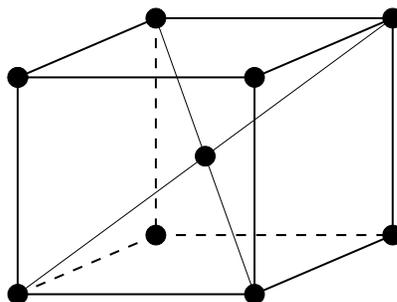


(b) Centres des sites octaédriques

17.2.7 Réseau cubique centré

Réseau/maille

Maille conventionnelle : $m = 2$. Paramètre de maille a , arête du cube



Cristal

Motif : 1 atome centré sur chaque noeud. Exemple : fer α .

Coordinance

La coordinance vaut 8 : les sommets du cube sont les plus proches voisins de l'atome centrale.

Compacité

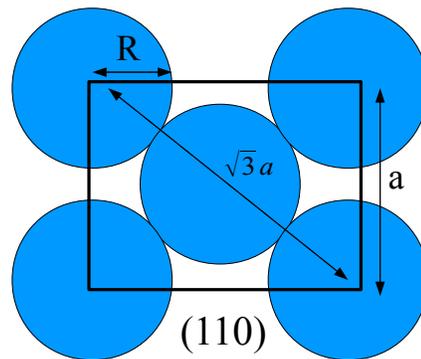
Moindre compacité que les structures compactes.

La compacité du réseau cubique centré vaut :

$$c = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \simeq 0,68$$

Masse volumique

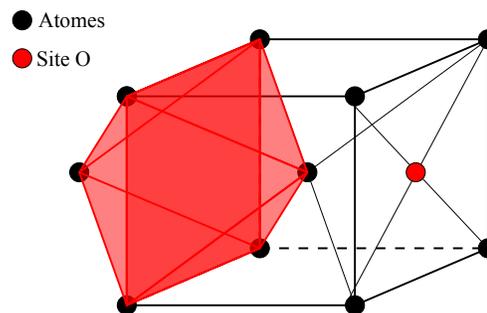
Avec $M_{Fe} = 55,9 \text{ g.mol}^{-1}$ et $a = 286,6 \text{ pm}$:



$$\rho_{Fe} = m \frac{M_{Fe}}{N_a a^3} = 7,9 \text{ kg.m}^{-3}$$

Sites interstitiels

12 sites tétraédriques et 6 sites octaédriques (au milieu de chaque face).



17.2.8 Propriétés des cristaux métalliques

La liaison métallique est forte et non directionnelle.

Energie de la liaison métallique : $E_0 \sim 100 - 800 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Propriétés macroscopiques des métaux

La force de la liaison métallique explique :

- la température de fusion élevée de la plupart des métaux : $T_{fus} \sim 500 \text{ K} - 1000 \text{ K}$,

- la dureté des métaux.

La non directionnalité de la liaison métallique explique :

- la malléabilité des métaux (aptitude à se déformer sans se rompre)

- la ductilité des métaux (aptitude au laminage et au filage).

La nature de la liaison métallique explique :

- l'éclat métallique des métaux (réflexion de la lumière)

- la bonne conductivité thermique et électrique des métaux

17.3 Cristaux ioniques

17.3.1 Composition

Assemblage électriquement neutre de cations et d'anions. Dans le cadre du modèle des sphères dures : on note r^+ le rayon des cations, et r^- rayon des anions. On appelle paramètre cristallin :

$$x = \frac{r^+}{r^-} \quad \text{si} \quad r^+ < r^-$$

17.3.2 La liaison ionique

La liaison ionique résulte de l'interaction électrostatique attractive entre les cations et les anions du cristal.

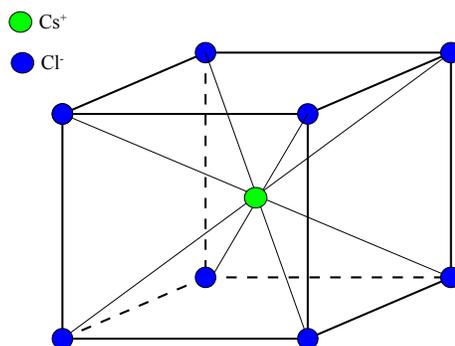
17.3.3 Structure du chlorure de césium

Maille

Réseau cubique simple + aux noeuds Cl^- , au site cubique Cs^+ . $m = 1$.

Formule statistique

Il y a autant d'ions chlorure que d'ions césium dans le cristal donc sa formule est CsCl .



Coordinance

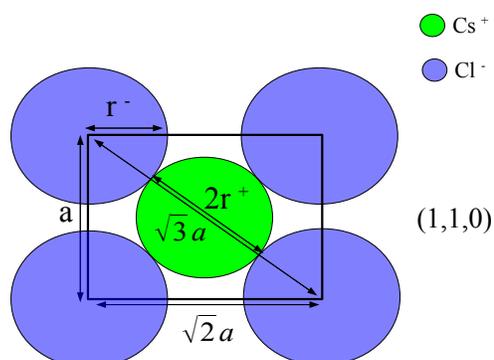
Un ions Cl⁻ possède huit ions Cs⁺ plus proches voisins et réciproquement. Donc Cl⁻/Cs⁺ = 8 et Cs⁺/Cl⁻ = 8.

Stabilité

On suppose qu'un cristal ionique est stable si :

- il y a contact (soit tangence) entre anions et cations plus proches voisins ;
- il n'y a pas de contact anion-anion et cation-cation.

Déterminons à quelle condition sur $x = \frac{r^+}{r^-}$ si $r^+ < r^-$ le cristal est stable. On suppose $x \leq 1$



Contact anion-cation

$$2r^+ + 2r^- = a\sqrt{3}$$

Absence de contact anion-anion :

$$2r^- > a$$

Comme $r^+ < r^-$, l'absence de contact cation-cation découle de l'absence de contact anion-anion.

Le rapport donne la condition de stabilité du CsCl :

$$\sqrt{3} - 1 \leq x \leq 1$$

Compacité

Par définition :

$$c = \frac{\frac{4}{3}\pi(r^-)^3 + \frac{4}{3}\pi(r^+)^3}{a^3}$$

Remplissage limite : $r = \frac{a}{2}$ et $x = 0,732$

On trouve $c_{lim} = 0,73$

En pratique $r^- < \frac{a}{2}$ donc $c < c_{lim}$. Expérimentalement on mesure pour le chlorure de césium : $c \approx 0,68$.

Masse volumique

Par définition :

$$\rho = \frac{M_{Cs} + M_{Cl}}{N_a a^3}$$

Les tables donnent :

- masses molaires $M_{Cs} = 132,9 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$;

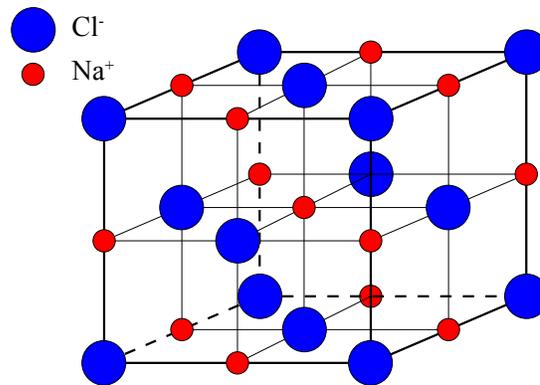
- rayons ioniques $r_{Cl} = 181 \text{ pm}$ et $r_{Cs} = 167 \text{ pm}$.

On en déduit $a = \frac{2(r_{Cl} + r_{Cs})}{\sqrt{3}} = 402 \text{ pm}$ (contact anion-cation) et $\rho_{CsCl} = 4,31 \text{ g.cm}^{-3}$

17.4 Structure du chlorure de sodium NaCl (6,6)

17.4.1 Maille

Réseau cubique faces centrées Cl^- aux noeuds, Na^+ aux sites octaédriques. $m = 4$.



Formule statistique

Il y a autant d'ions Cl^- que d'ions Na^+

Coordinance

$\text{Cl}^-/\text{Na}^+ : 6$

$\text{Na}^+/\text{Cl}^- : 6$

$\text{Na}^+/\text{Na}^+ : 12$

$\text{Cl}^-/\text{Cl}^- : 12$

Stabilité

La condition de contact anion-cation s'écrit :

$$r^+ + r^- = \frac{a}{2}$$

La condition d'absence de contact anion-anion s'écrit :

$$r^- \leq \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

Le cristal NaCl est stable si :

$$\sqrt{2} - 1 \leq a \leq \sqrt{3} - 1$$

Compacité

Par définition :

$$c = \frac{\frac{4}{3}\pi(r^-)^3 + \frac{4}{3}\pi(r^+)^3}{a^3}$$

Remplissage limite : $r^- = \frac{a}{2\sqrt{2}}$ et $x = 0,414$.

On trouve $c_{lim} \approx 0,79$.

En pratique $r < \frac{a}{2\sqrt{2}}$ donc $c < c_{lim}$. Expérimentalement on mesure pour le chlorure de sodium : $c \approx 0,68$.

17.4.2 Structure du sulfure de zinc ZnS

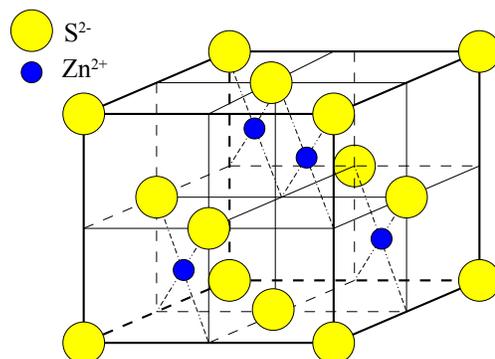
On appelle également blende le sulfure de zinc.

Maille

Réseau cubique faces centrées + aux noeuds : S^{2-} , à un site tétraédrique sur deux : Zn^{2+} .
 $m = 4$.

Formule statistique

Dans une maille, il y a 4 ions sulfures et 4 ions zinc donc la formule statistique du cristal est ZnS.



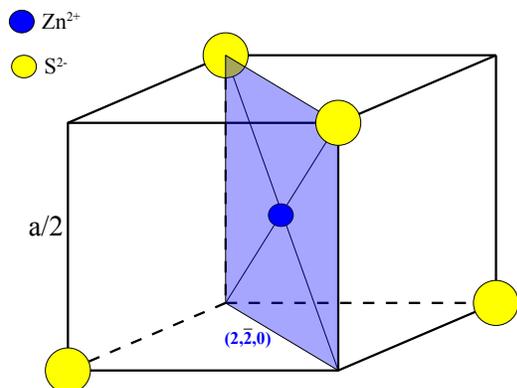
Coordinance

4 voisins pour Zn^{2+} et 4 voisins pour S^{2-}

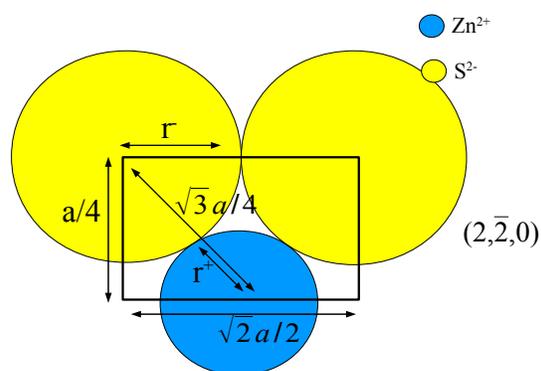
Coordinance : (4,4)

Stabilité

On suppose $r^- > r^+$. On raisonne dans un huitième de la maille contenant un ion Zn^{2+} :



(a) 1/8 de la maille



(b) Projection sur $(2, \bar{2}, 0)$

Condition de contact anion-cation :

$$r^+ + r^- = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

Absence de contact anion-anion :

$$2r^- \leq a \frac{\sqrt{2}}{2}$$

Condition de stabilité : $x > \sqrt{\frac{3}{2}}$ soit finalement

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq x \leq \sqrt{2} - 1$$

Compacité

$$c = 4 \frac{\frac{4}{3}\pi(r^+)^3 + \frac{4}{3}\pi(r^-)^3}{a^3} = 0,72$$

Masse volumique

$$\rho = \frac{mM_{ZnS}}{N_a a^3} = 4084 \text{ kg.m}^{-3}$$

17.4.3 Propriétés macroscopiques des cristaux ioniques

La liaison ionique est forte et non directionnelle.

Energie de la liaison ionique : $E_0 \sim 100 - 600 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La force de la liaison ionique explique :

- la température de fusion élevée de la plupart des cristaux ioniques : $T_{fus} \sim 500 \text{ K} - 1000 \text{ K}$,
- la dureté des cristaux ioniques.

La nature de la liaison ionique explique : la solubilité des cristaux ioniques dans un solvant polaire (typiquement dans l'eau).

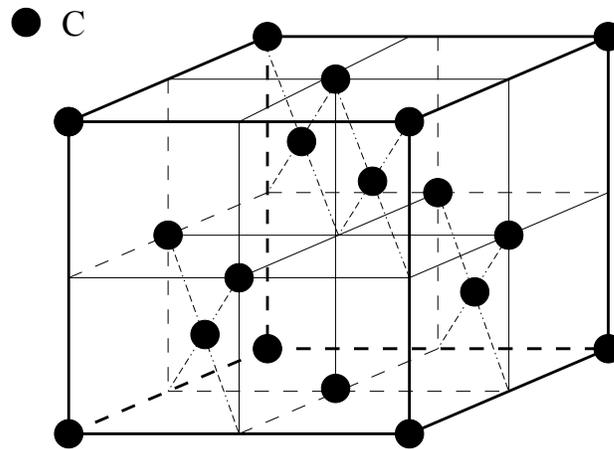
17.5 Cristaux covalents

17.5.1 La liaison covalente

Dans un modèle simple, un atome d'un cristal covalent se lie à ses plus proches voisins par mise en commun d'une paire d'électrons avec chacun d'eux : c'est la liaison covalente.

17.5.2 Structure du diamant

Maille



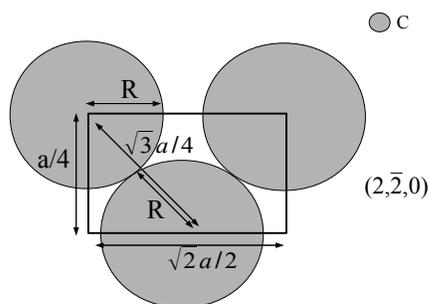
Réseau cubique faces centrées + aux nœuds C, à un site tétraédrique sur deux C. $m = 4$.

Coordinance

Coordinance C/C : 4. Chaque carbone forme des liaisons covalente avec ses 4 plus proches voisins (atomes formant le site tétraédrique dans lequel est inséré l'atome de carbone). On dit que l'atome de carbone est tétravalent dans le diamant.

Compacité

On se place à nouveau dans le modèle des sphères dures. Les atomes de carbone plus proches voisins sont supposés tangents.



Condition de contact entre plus proche voisin :

$$2R = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

Volume de la maille :

$$V_{maille} = a^3 = \frac{8^3}{3\sqrt{3}} R^3$$

Volume du motif (deux atomes : 1 au nœud, 1 au site tétraédrique) :

$$V_{motif} = 2 \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{8}{3} \pi R^3$$

Compacité du diamant (4 nœuds par maille) :

$$c = 4 \times \frac{8}{3} \pi R^3 \times \frac{3\sqrt{3}}{8^3 R^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \simeq 0,34$$

Le diamant est un matériau très peu dense.

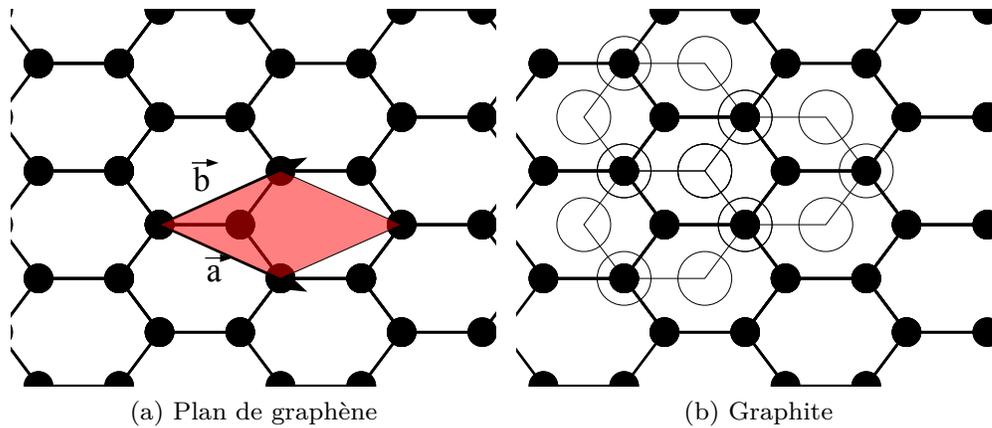
Masse volumique

$$\rho = \frac{8M_C}{N_a a^3} \simeq 3,55 \text{ g.cm}^{-3}$$

17.5.3 Structure du graphite

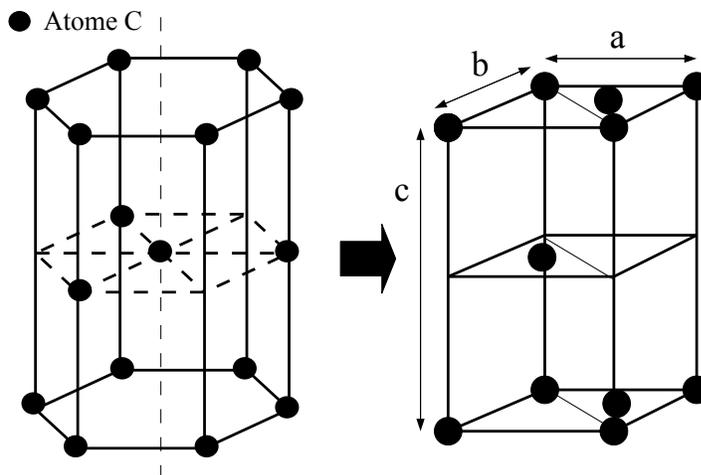
Graphène

Le graphène est un réseau hexagonal plan en nid d'abeille (non compact). Chaque atome de carbone est lié à ses 3 plus proches voisins : le carbone est trivalent.



Graphite

Le graphite est une superposition de plans de graphène faiblement liés les uns aux autres.



La maille, dans l'espace, est constituée de trois mailles de graphène translattés :

Paramètres de la maille :

$$a = b \neq c$$

$$(\vec{a}, \vec{c}) = (\vec{b}, \vec{c}) = \frac{\pi}{2}$$

$$(\vec{a}, \vec{b}) = \frac{\pi}{3}$$

Coordinance

Un atome de carbone dans chaque feuillet est entouré de trois atomes de carbone. Donc la coordinnence est de 3.

Compacité

La distance entre deux plans de graphène vaut $\frac{c}{2} = 335$ pm. Le rayon covalent du carbone vaut $R = 71$ pm.

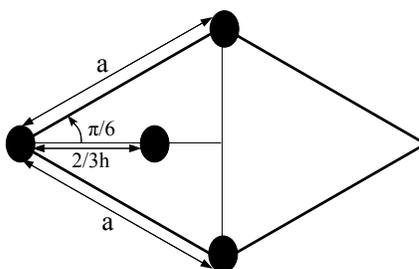
Volume d'une maille :

$$V_{maille} = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

Volume du motif :

$$V_{motif} = \frac{4}{3} \pi R^3$$

Exprimons a en fonction de R :



D'après le schéma

$$a = 2R = \frac{h}{\cos \frac{\pi}{6}}$$

Or la tangence entre plus proches voisins impose :

$$\frac{2}{3}h = a$$

Multiplicité de la maille : $m = 4$. D'où, finalement :

$$c = \frac{2\pi R}{3\sqrt{3}c} \simeq 0,17$$

Le graphite est très peu compacte.

17.5.4 Propriétés macroscopiques des cristaux covalents

La liaison covalente est forte et très directionnelle.

Energie de la liaison covalente : $E_0 \sim 200 - 800 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La force de la liaison ionique explique :

- la température de fusion élevée de la plupart des cristaux covalent : $T_{fus} \sim 1000 \text{ K}$,
- la dureté des cristaux covalents.

La directionnalité de la liaison covalente explique :

- la faible malléabilité des cristaux covalent,
- la faible ductilité des cristaux covalent.

La nature de la liaison covalente explique :

la faible conductivité électrique des cristaux covalents.

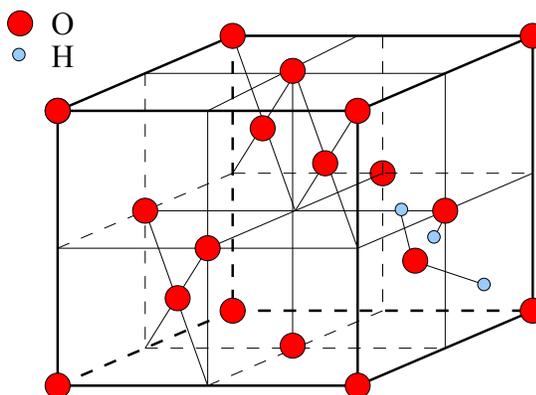
17.6 Cristaux moléculaires

17.6.1 Les liaisons faibles

La cohésion des cristaux moléculaires est assurée par des liaisons faibles : interaction de Van der Waals et liaisons-hydrogènes.

17.6.2 Structure de la glace

Réseau cubique faces centrées + aux noeuds H_2O , à un site tétraédrique sur deux H_2O . $m = 4$.



On reconnaît une structure diamant mais les molécules d'eau étant polaires, il faut aussi tenir compte de l'orientation des molécules d'eau.

17.6.3 Propriétés macroscopiques des cristaux moléculaires

Les liaisons faibles sont faibles et non directionnelles.

Energie des liaisons faibles :

- liaison de Van der Waals : $E_0 \sim 1 - 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$,
- liaison hydrogène : $E_0 \sim 10 - 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La faiblesse des liaisons faibles explique :

- la température de fusion basse de la plupart des cristaux moléculaires : $T_{fus} \sim 100 \text{ K}$,
- la faible dureté des cristaux moléculaires.

La nature des liaisons faibles : le caractère isolant des cristaux moléculaires.

Corps purs et mélanges binaires



Bibliographie

- *Chimie PCSI et PC**, Gréacias, Tec et Doc
- *Florilège de chimie pratique*, Daumarie, p. 172
- *Chimie inorganique et générale*, Girard, p. 299
- *Chimie PC*, Vuibert, p. 7
- *Chimie PC*, Ellipses, p. 241
- *Chimie PC*, Dunod, p. 381

18.1 Corps purs

18.1.1 Rappels

Définition de la variance :

$$v = C + 2 - \varphi - k - r$$

C : nombre de corps purs

φ : nombre de phases

k : nombre de relations imposées par les équilibres chimiques

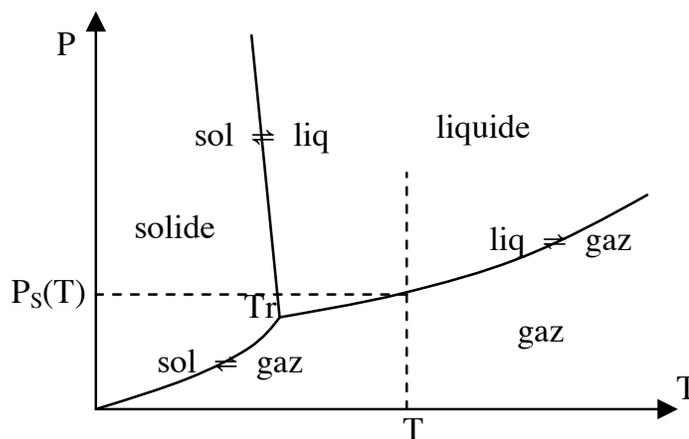
r : nombre de relations imposées par l'expérimentateur

Lorsque le corps pur est sous une seule phase (corps pur monophasé), le système est bivariant : T et P peuvent être fixées indépendamment l'une de l'autre (2 paramètres intensifs à connaître, P et T , aucune relation entre eux : $v = 2$).

Lorsque deux phases sont en équilibre (corps pur diphasé), le système est monovariant. T et P ne peuvent pas être fixées indépendamment l'une de l'autre (2 paramètres intensifs à connaître, T et P , 1 relation implicite entre eux égalité des potentiels chimiques du corps dans les deux phases : $v = 1$).

Si on fixe la température T , la pression à l'équilibre en découle : $P = f(T) = P_S(T)$ appelée pression de vapeur saturante du corps pur à la température T , quand il s'agit de l'équilibre liquide - vapeur. $P_S(T)$ est la valeur maximale de la pression sous laquelle un corps pur peut exister sous forme monophasée gazeuse à la température T . $P_S(T)$ précise le caractère volatil d'un corps pur. A T donnée, un corps pur est d'autant plus volatil que P_S est grande.

Inversement, si on se fixe P , la température à l'équilibre en découle : $T = g(P)$ appelée température de changement de phase (ou changement d'état) du corps sous la pression P .



Exemple du corps pur eau H₂O (voir diagramme d'équilibre ci-dessus) :

- en haut du Mont Blanc, $P = 0,55$ bar ; température d'ébullition de l'eau à cette pression $T_e(0,55 \text{ bar}) = 82 \text{ °C}$

- dans un auto cuiseur, $P = 15,5$ bar ; température d'ébullition à cette pression $T_e(15,5 \text{ bar}) = 200 \text{ °C}$

Lorsque trois phases sont en équilibre, le système est zérovariant (2 paramètres à connaître,

T et P , 2 relations implicites entre eux (égalité des potentiels chimiques du corps dans les 3 phases : $v = 0$). On ne peut imposer aucun paramètre intensif, ni la température, ni la pression. La température et la pression de cet équilibre triphasé sont des constantes caractéristiques du corps pur, appelées température et pression du point triple du corps pur. On a par exemple pour l'eau $T_{tr} = 273,16$ K et $P_{tr} = 6,2 \cdot 10^{-3}$ bar. La valeur de la température de l'équilibre triphasé pour l'eau a été choisie pour fixer l'origine de l'échelle des températures kelvin.

18.1.2 Equilibre d'un corps pur sous deux phases

Considérons un corps pur présent sous deux phases, liquide et gazeux. Si on considère une transformation monotherme et monobare, on obtient que :

$$\Delta G \leq 0$$

On en déduit que le système évolue toujours vers la phase avec le potentiel chimique le plus faible.

A l'équilibre chimique, on a :

$$\mu_l(T, P) = \mu_v(T, P)$$

La pression d'équilibre est donc une fonction de la température.

18.1.3 Chaleur latente de changement d'état

Définition 1 : On considère un système de 1 kilogramme. A pression constant, on obtient un palier à température constante, dans le diagramme $T = f(t)$. Un corps pur est défini comme un corps admettent un palier de changement d'état.

Définition 2 : La chaleur latente est l'énergie à fournir à 1 kilogramme de matière pour effectuer le changement d'état.

On obtient :

$$L = \Delta H_{vap}$$

L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut imaginer une transformation réversible pour effectuer le changement d'état. On obtient donc que :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_v}$$

18.1.4 Relation de Clapeyron

Supposons que le système soit à l'équilibre à la température T_1 et à la pression P_1 .

On a donc :

$$\mu_l(T, P) = \mu_v(T_1, P_1)$$

On peut considérer qu'à la température $T_1 + dT$ et à la pression $P + dP$, le système est encore à l'équilibre. On en déduit que :

$$\Delta\mu_m = v_l dP - s_s dT$$

avec v_l et s_l des grandeurs molaires. Sachant qu'on obtient la même relation pour $\Delta\mu_v$, on obtient que :

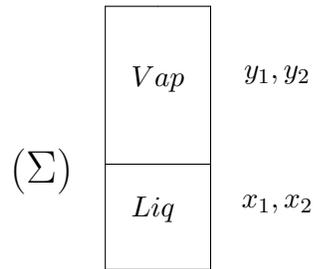
$$L = T_v(v_v - v_l) \frac{dP}{dT}$$

Ceci constitue la relation de Clapeyron. On peut d'après cette relation, en considérant le signe de L , déterminer la pente de la courbe de changement d'état dans un diagramme $p = f(T)$, sachant que L est positif lors du changement d'état d'un état ordonné vers un état moins ordonné.

18.2 Binaires Liquide/Vapeur (Systèmes fermés)

18.2.1 Variance

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



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

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

18.2.2 Solutions liquides idéales

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

$$P_{1(T)} = x_1 P_{1(T)}^* \quad P_{2(T)} = x_2 P_{2(T)}^* \quad P = P_1 + P_2$$

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

En général, x_i en abscisse.

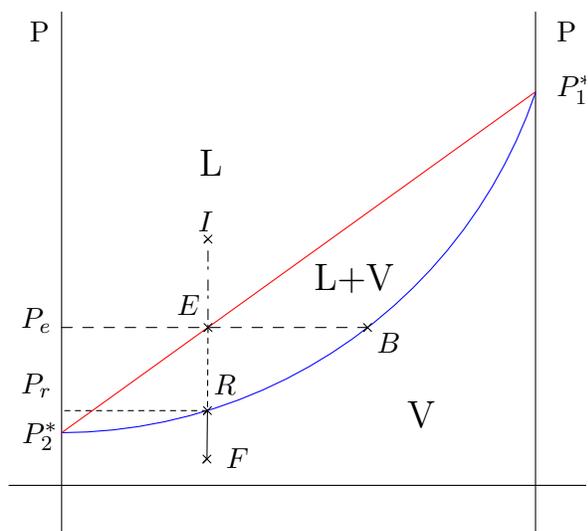
$$x_1 = \frac{P(T) - P_{2(T)}^*}{P_{1(T)}^* - P_{2(T)}^*} = \frac{P_{1(T)}}{P_{1(T)}^*} = \frac{y_1 P(T)}{P_{1(T)}^*}$$

Soit donc :

$$P_{1(T)}^* \left(P(T) - P_{2(T)}^* \right) = y_1 P(T) \left(P_{1(T)}^* - P_{2(T)}^* \right)$$

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

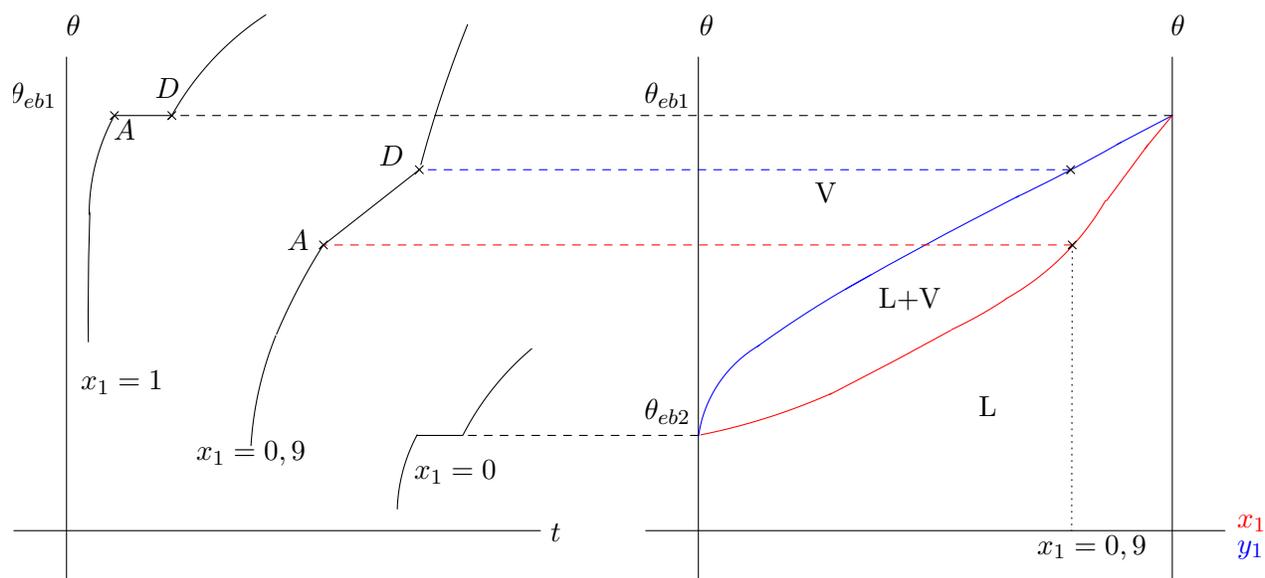
$P(y_1)$ est la courbe de rosée. En général, y_i en abscisse.



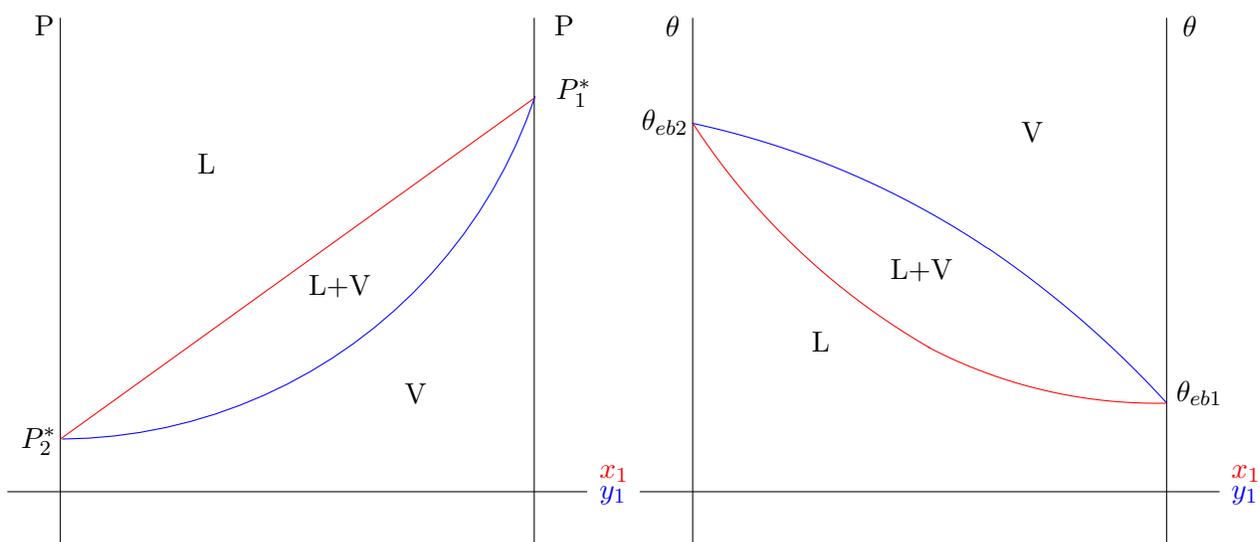
Cas étudié : $P_{1(x)}^* > P_{2(x)}^*$, soit 1 plus volatil que 2. En E apparaît la 1^{ère} bulle de vapeur. Sur la courbe d'ébullition, l'abscisse de B donne la composition de la 1^{ère} bulle.

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

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



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



Courbe de Rosée. Courbe d'Ébullition.

18.2.3 Solutions liquides réelles à miscibilité totale

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

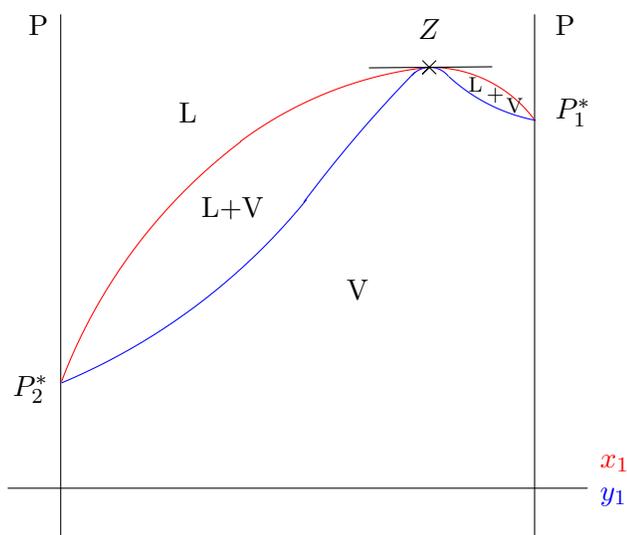
Courbe sans extremum : Faible écart à l'idéalité, diagramme similaire à celui vu précédemment. Exemple : mélange Ph-H/Ph-CH₃.

Courbe avec extremum : Théorème de GIBBS-KONOVALOV

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

On appelle **Azéotropes** les mélanges qui correspondent à de tels extrema.

Exemple d'**Azéotrope positif** :



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

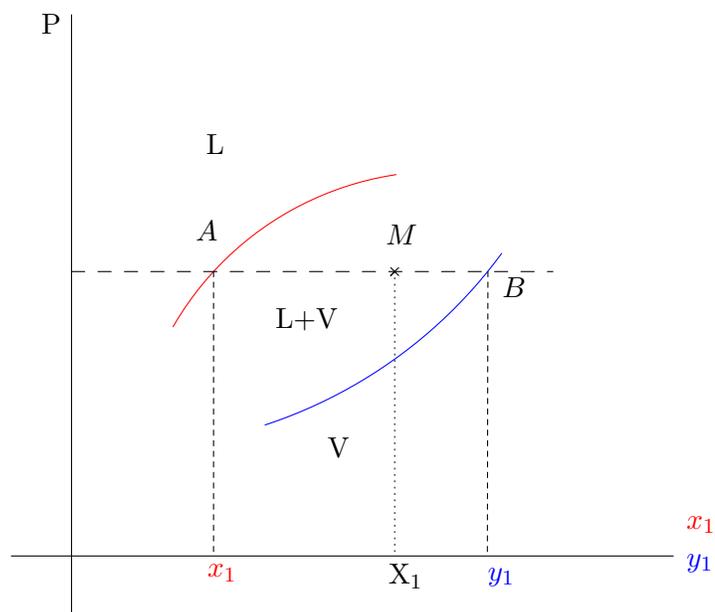
Azéotrope négatif : écart négatif à l'idéalité, $P_i < P_i(LR)$. Stabilisation du mélange liquide par rapport au cas idéal. Exemple : acétone/chloroforme.

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

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

18.2.4 Théorème des Moments Chimiques

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



$$n_g = n_{1,g} + n_{2,g} \quad x_1 = \frac{n_{1,l}}{n_l}$$

$$n_l = n_{1,l} + n_{2,l} \quad y_1 = \frac{n_{1,g}}{n_g}$$

On définit X_1 comme étant la fraction molaire globale :

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

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

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

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

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

18.2.5 Propriétés colligatives

Ce sont des propriétés qui dépendent :

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

Tonométrie

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

État final : S(l) = S(g) à P_F

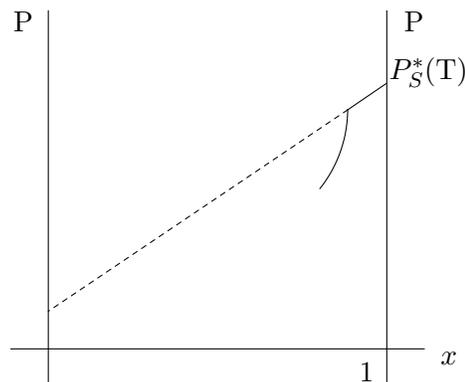
$$P_F \simeq P_S(LR) = P_S^*(T)x_S = P_S^*(T)(1 - x_A)$$

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

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

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

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



Ébulliométrie

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

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

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

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

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

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

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

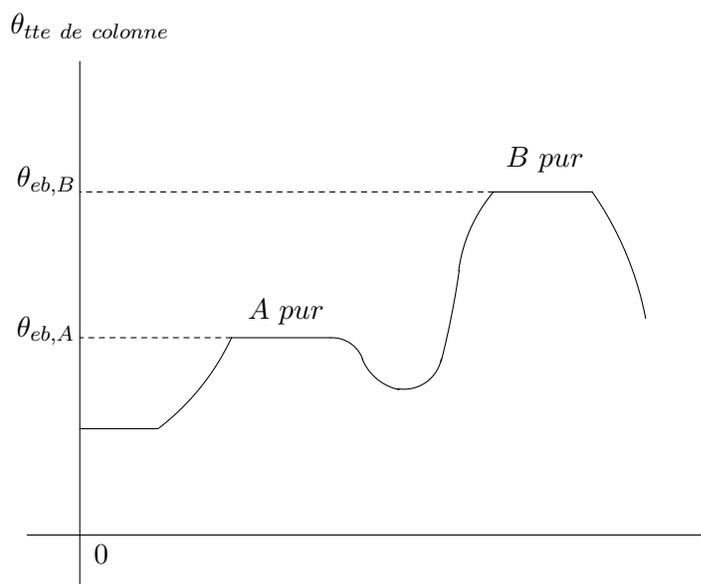
18.2.6 Distillation (Isobare)**Distillation simple**

Chauffage assez doux : proche de l'équilibre. $T \nearrow$, $x_A \searrow$. Vapeur toujours plus riche en A que le liquide, mais la composition en A \searrow . On peut ainsi obtenir le composé le moins volatil pur, mais avec un mauvais rendement.

Distillation fractionnée en l'absence d'azéotrope

Colonne de distillation : lieu où se produisent plusieurs distillation (ébu/condensation) en continu. Différents types de colonnes : à plateaux (industrie), de VIGREUX (labo du lycée), à remplissage (anneaux).

Si la colonne est assez performante, en tête de colonne on peut recueillir le composé le plus volatil, dans un premier temps.



Distillation fractionnée en présence d'azéotrope

On recueille :

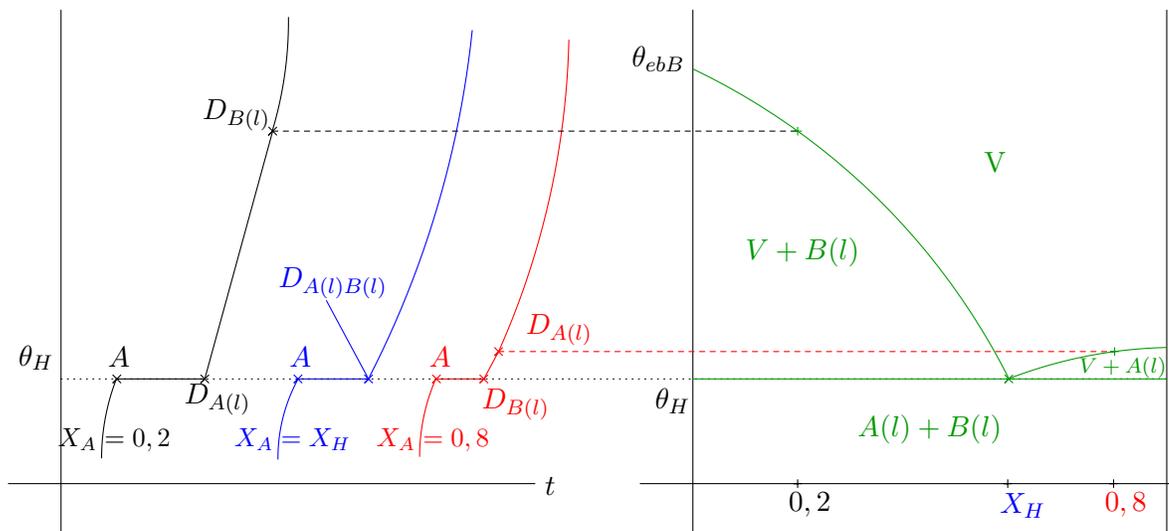
- l'azéotrope
- le corps pur en excès par rapport à la composition azéotrope

18.2.7 Solutions liquides réelles à miscibilité nulle

On part d'un mélange liquide contenant 2 phases liquides : A et B purs. On chauffe en agitant.

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

Le point H est appelé **Hétéroazéotrope**.



En A, apparition de la 1^{ère} bulle. En $D_{A(l)}$, disparition de $A(l)$.

Applications

★ Hydrodistillation (distillation simple, eau + liquide non miscible à l'eau) :

Lorsque l'on arrive à θ_H , il y a apparition de la vapeur à la composition hétéroazéotrope ($\theta_H < 100 \text{ °C}$). Le distillat est composé de 2 phases que l'on sépare (ampoule à décanter). Avec ce type de distillation, on minimise les risques de dégradation thermique des composés organiques.

★ Entrainement à la vapeur :

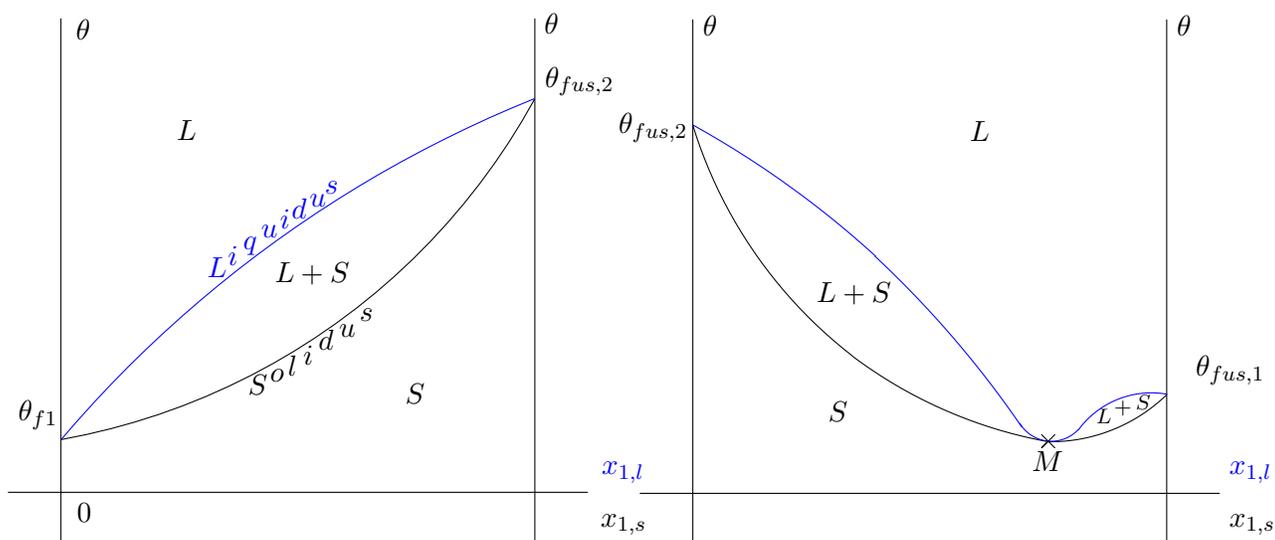
Même principe, montage différent.

18.3 Binaires Liquide/Solide (Systèmes Fermés)

18.3.1 Variance

Liquide : 1 seule phase. Le cas 1 seule phase solide est rare, $v = 1$. Si miscibilité nulle à l'état solide, 2 phases solides, $v = 0$: la T d'équilibre est imposée par la nature de (Σ) , idem pour la composition.

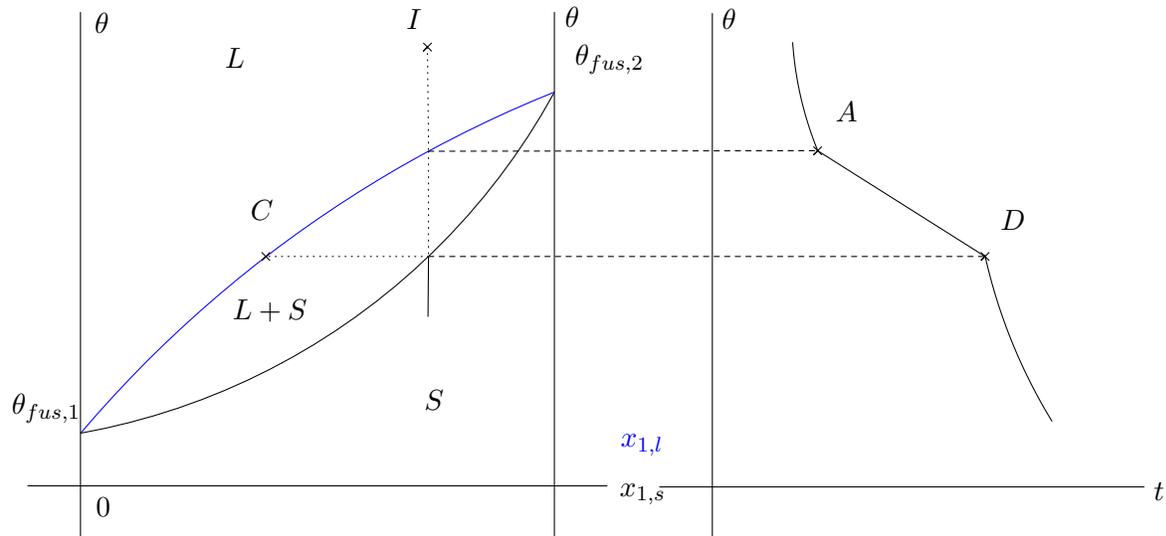
18.3.2 Miscibilité totale à l'état solide



Premier cas : sans extremum. Ex : Cu/Ni.

Second cas : avec extremum. M : point indifférent. Ex : Cu/Au.

Analyse Thermique



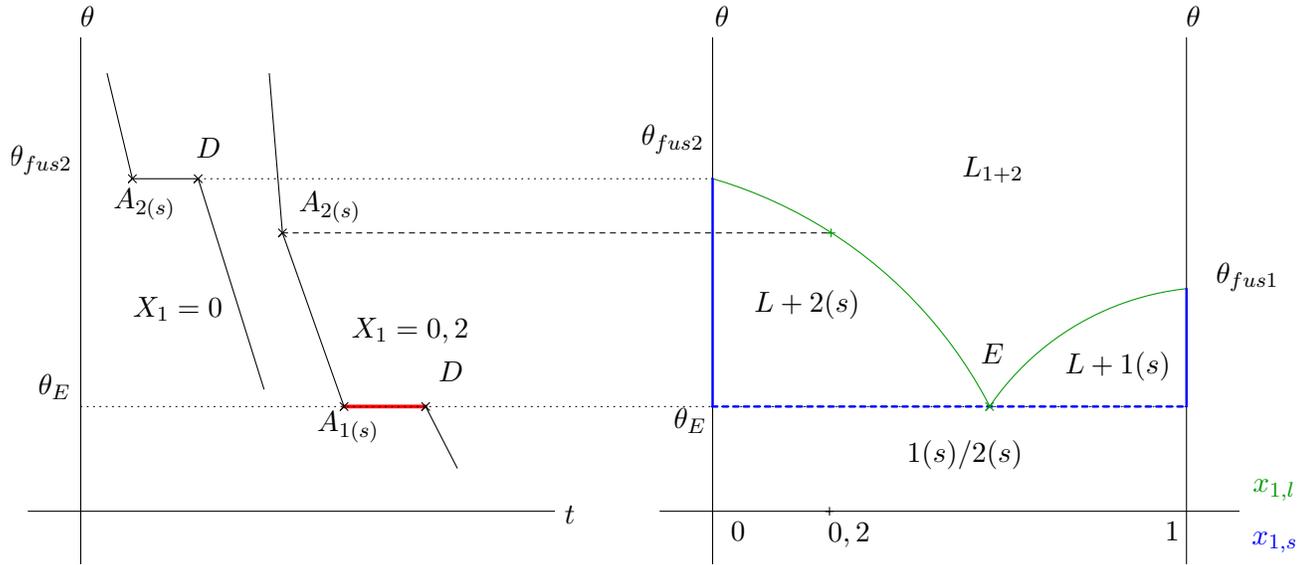
En A : apparition du premier microcristal. En D : disparition de la dernière goutte de liquide. En C : on a la composition de la dernière goutte.

Cristallisation Fractionnée

En effectuant plusieurs fois la double opération **cristallisation-fusion**, on obtient un solide de plus en plus riche (le moins fusible).

18.3.3 Miscibilité nulle à l'état solide

Analyse Thermique



En —, cristallisation des 2 solides.

En D, disparition du liquide.

En A(.), apparition de (.).

E, point **Eutectique**, à cette composition, la température de fusion est minimale.

En ---, variation de θ avec la composition aux équilibres.

Ex : Bi/Cd, Benzène/Naphtalène.

Équation du liquidus

$$2(s) \rightleftharpoons 2(l) \quad K^0 = \frac{a_2}{1}$$

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_2^0}{RT^2}$$

$$\text{Approximation d'ELLINGHAM : } \int_1^{a_2} d \ln(a_2) = \frac{\Delta_{fus} H_2^0}{R} \int_{T_{fus,2}}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln(a_2) = \frac{\Delta_{fus}H_2^0}{R} \left(\frac{1}{T_{fus,2}} - \frac{1}{T} \right)$$

Pour chaque valeur de T , le calcul fournit a_2 . Le graphe fournit x_2 , on en déduit γ_2 :

$$a_2 = \gamma_2 x_2$$

Cryométrie

Première expérience : on repère $T_{fus}(S)$, S le solvant.

Seconde expérience : dans S(l) on ajoute un peu, très peu de soluté A. On laisse refroidir, on repère la T d'apparition du premier microcristal de S.

$$T < T_{fus,S} \quad \Delta T = T_{fus} - T \longrightarrow \text{Abaissement cryoscopique}$$

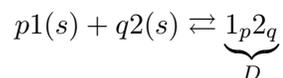
Dans le liquide : S majoritaire, $a_S \simeq x_S = 1 - x_A$

$$-x_A = \frac{\Delta_{fus}H_S^0}{R} \left(\frac{T - T_{fus}}{T_{fus}T} \right) \quad x_A \approx \frac{\Delta_{fus}H_S^0}{R} \frac{\Delta T}{T_{fus}^2} = \frac{m_A}{n_S} \frac{1}{M_A}$$

On détermine ainsi M_A .

18.3.4 Existence de Composés Définis

Lors d'une réaction entre 1 et 2, il peut se former un corps **PUR**, noté **D**, appelé composé défini.



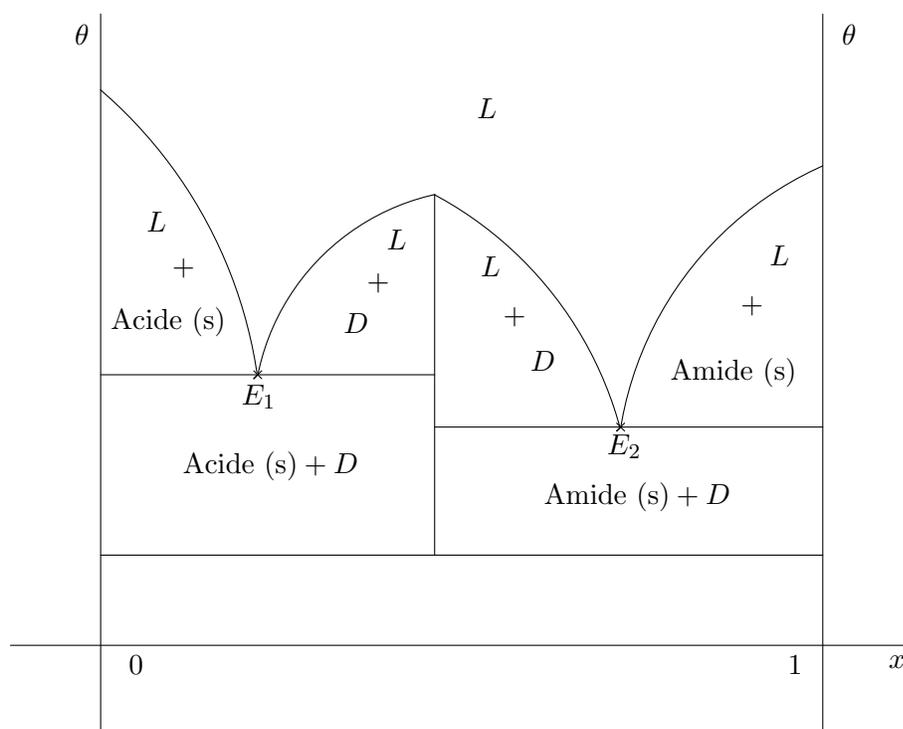
Exemple :

Binaire Al/Mg, composé défini : Al_xMg_y , où x et y entiers, les plus petits possibles.

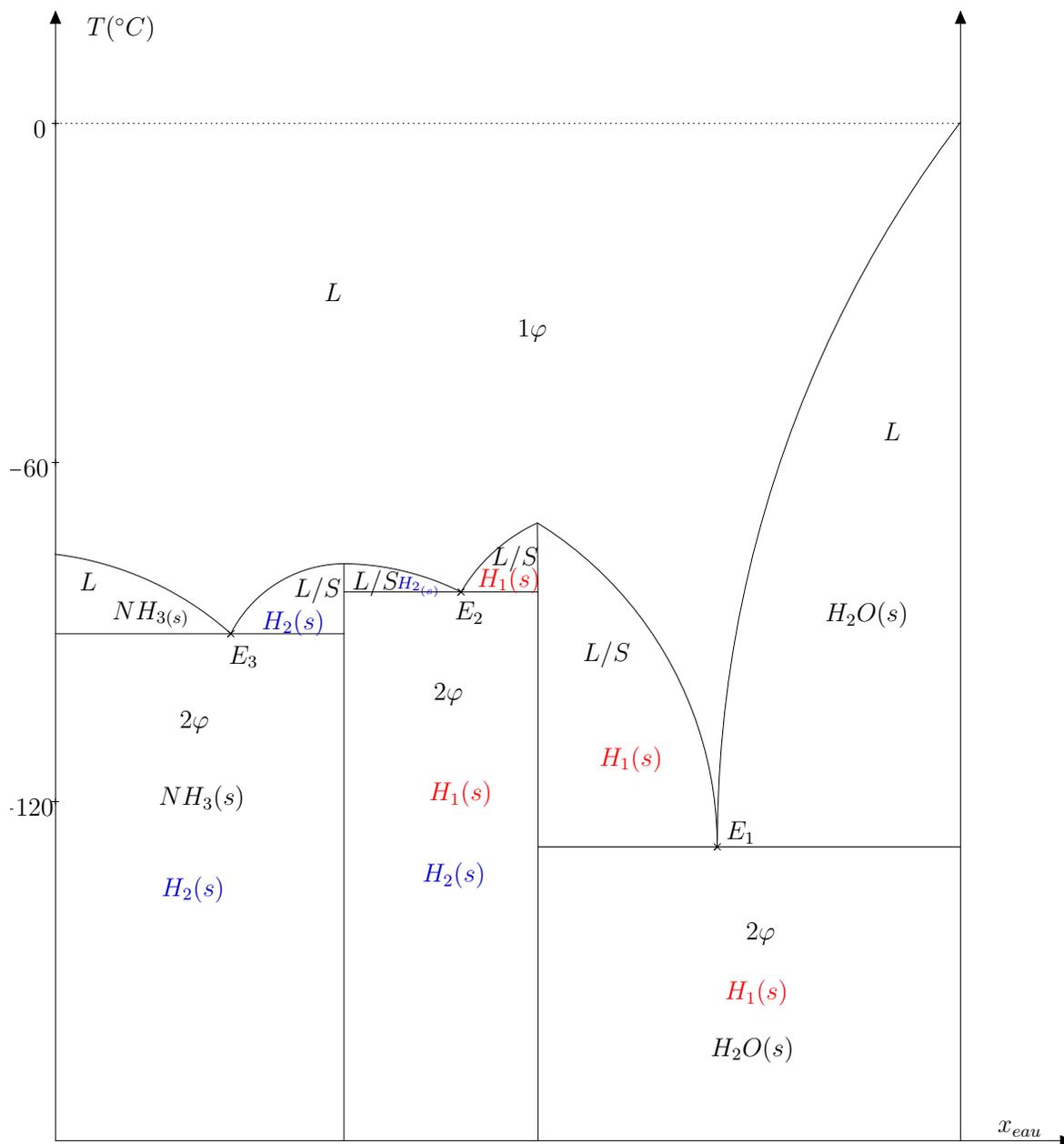
$$D_1 = Al_{x_1}Mg_{y_1} \quad \frac{x_1}{y_1} = \frac{0,4}{0,6} = \frac{2}{3} \leftarrow Al_2Mg_3$$

$$D_2 = Al_{x_2}Mg_{y_2} \quad \frac{x_2}{y_2} = \frac{0,6}{0,4} = \frac{3}{2} \leftarrow Al_3Mg_2$$

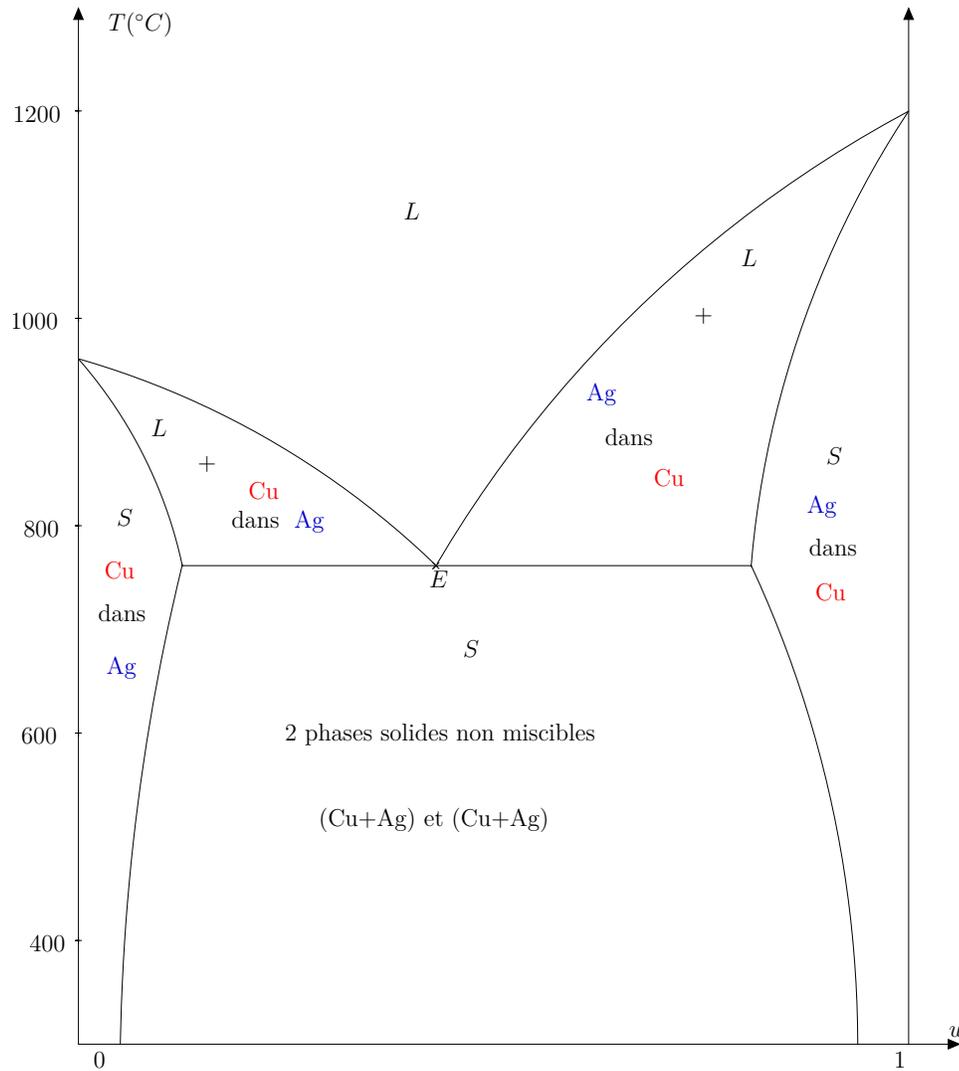
Exemple : Acide formique - Formamide. Où x est la fraction molaire en formamide.



Système binaire liquide-solide : H_2O/NH_3 . $P = 1 \text{ atm}$.



18.3.5 Miscibilité Partielle

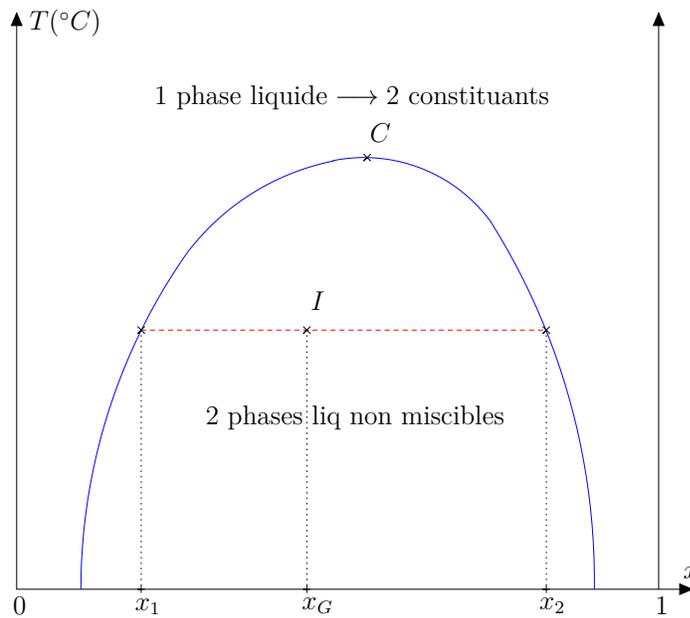


Système binaire liquide-solide. Composants formant des solutions solides. Ici exemple de Cu/Ag, à $P = 1$ atm. w : fraction massique en Cuivre.

Solution (par analogie aux solutions liquides) de **Cu** dans **Ag** : solide où **Ag** est majoritaire, **Cu** s'est inséré dans le réseau.

18.4 Binaires Liquide/Liquide (Systèmes Fermés)

Exemple : méthanol/n-heptane. La miscibilité des 2 composants est incomplète.



x : fraction molaire en méthanol. $P = 1 \text{ atm}$

Si l'on part de I, avec pour le méthanol, une fraction molaire globale x_G , on aura deux phases liquides, une de fraction x_1 en méthanol, l'autre de fraction x_2 en méthanol.

Oxydoréduction



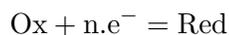
Bibliographie

- *Oxydoréduction*, Sarrazin, Ellipses
- *Oxydoréduction*, Kiel, de Boeck
- *Expériences de la famille red-ox*, Cachau-Hereillat, de Boeck
- *100 manipulations de chimie générale et analytique*, Mesplède, p. 137
- *L'oxydoréduction*, de Boeck
- *Chimie PCSI*, Vuibert, p. 543
- *Chimie PCSI*, Ellipses, p. 447
- *Chimie PCSI*, Dunod, p. 933

19.1 Rappels de première année

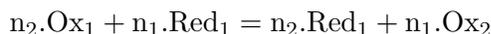
1. Généralités sur les oxydants/réducteurs :

- Réducteur : espèce susceptible de céder des électrons.
- Oxydant : espèce susceptible de capter des électrons.
- Une oxydation correspond à une perte d'électrons, une réduction à un gain d'électrons.
- Demi-équation d'oxydoréduction :



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

— Bilan :



dont la constante d'équilibre vaut :

$$K^\circ = \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} \cdot [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1} \cdot [\text{Ox}_1]^{n_2}}$$

2. Calcul du nombre d'oxydation :

le nombre d'oxydation est la charge formelle de l'ion fictif créé en attribuant les doublets liants à l'atome le plus électronégatif.

3. Quelques règles de calcul :

- Pour un ion monoatomique, n.o = charge
- Pour une molécule neutre : $\sum n.o = 0$
- Pour un ion polyatomique : $\sum n.o = \text{charge}$
- n.o(O) = -II sauf dans les peroxydes (-I) et dans le dioxygène (0)
- n.o(H) = +I sauf hydrure (-I) et H₂ (0)

4. Un réactif **oxydé** voit son n.o augmenter

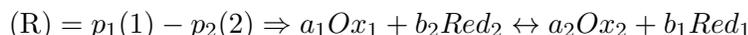
5. Un réactif **réduit** voit son n.o diminuer

19.2 Pile

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

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_1 \cdot \text{Ox}_1 + n_1 e^- = \beta_1 \text{Red}_1 \\ \alpha_2 \cdot \text{Ox}_2 + n_2 e^- = \beta_2 \text{Red}_2 \end{array} \right\} n_p = \text{PPCM de } n_1 \text{ et } n_2 \text{ avec } n_p = n_1 p_1 = n_2 p_2$$

Dans toute la suite, on considère la réaction



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

4. On écrit le premier principe pour la pile :

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

Le second principe donne :

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

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

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

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

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

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

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

On pose alors

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

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

$$\tilde{\mathcal{A}} = 0 \implies \mathcal{A} = n_p \cdot F \cdot E$$

7. On peut définir un potentiel électrochimique :

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

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

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

8. Tension à vide standard E°

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

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

Ce qui donne :

$$E^\circ = \frac{\mathcal{A}^\circ}{n_p \cdot F} = \frac{RT \ln(K^\circ)}{n_p \cdot F} = V_1^\circ - V_2^\circ$$

— On a de même :

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

— D'où :

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

19.3 Formule de Nernst

1. Mise en place :

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

2. Pour chaque couple, on pose

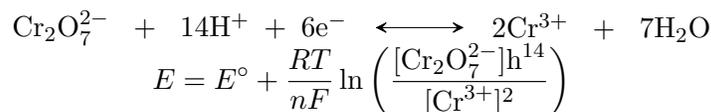
$$E = \frac{1}{nF} (\alpha \mu_{Ox} - \beta \mu_{Red})$$

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

3. On a donc

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

4. Exemple :



19.4 Potentiel d'électrode

19.4.1 Electrode à hydrogène

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

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

On a donc un potentiel

$$E = E_{(H^+/H_2)}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{h^2 \cdot P^\circ}{P_{\text{H}_2}} \right)$$

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

$$E_{(H^+/H_2)}^\circ = 0,000 \text{ V } \forall T$$

$$V_{(H^+/H_2)}^\circ = 0,000 \text{ V } \forall T$$

19.4.2 Définition du potentiel d'électrode

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

$$E = E_{Ox/Red} - E_{(H^+/H_2)}^\circ = V_{Ox/Red} - V_{(H^+/H_2)}^\circ$$

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

19.5 Utilisation des potentiels d'oxydoréduction

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



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

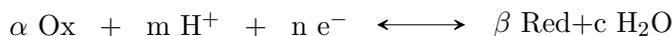
2. **Calcul de potentiel standard :** introduction de A^* . Dans système siège de (R), $A = n_p \cdot F \cdot U_{el}$ et à l'équilibre $A = n_p \cdot F \cdot E$. Par analogie, on associe à chaque demi-équation électronique $A^* = n \cdot F \cdot E$ avec E le potentiel défini par la relation de NERNST.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

19.6 Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH

19.6.1 Position du problème

On construit un graphe comportant en ordonnée le potentiel E et en abscisse le pH. Aussi appelés diagrammes de POURBAIX, ces diagrammes sont relatifs à des états d'équilibre et on ne tient pas compte de la cinétique.

La demi-équation générale est :

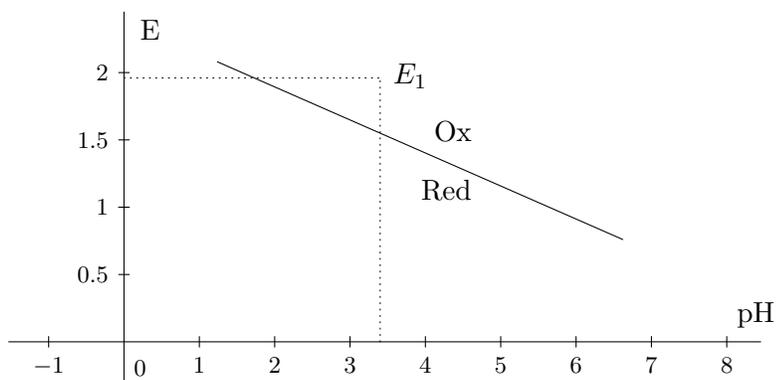


On a donc un potentiel

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

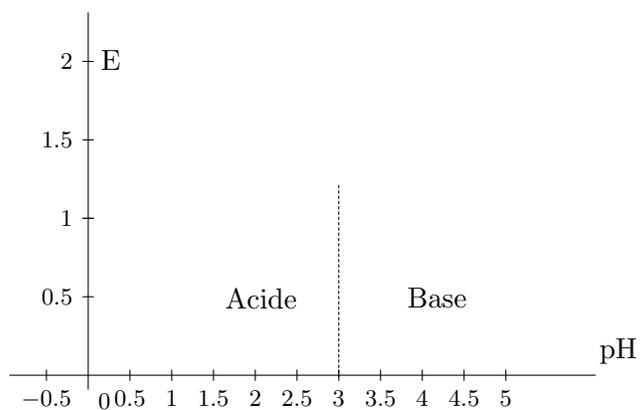
On fixe alors arbitrairement a_{Ox} et a_{Red} puis on trace la courbe correspondante. Si on choisit les deux activités comme égales à 1, on a le potentiel standard apparent. On peut aussi choisir de tracer une famille de courbe pour des valeurs de log variant de -6 à -2 ou suivre la consigne de l'énoncé.

19.6.2 Domaine de prédominance/Domaine d'existences



Si $E_1 > E_f(\text{pH}_1)$, on est dans le domaine de prédominance de l'oxydant du couple considéré.

Pour les couples acides-bases,

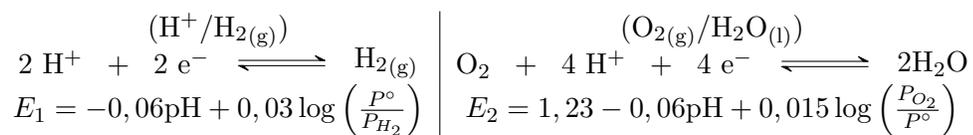


19.7 Quelques diagrammes

19.7.1 Eau

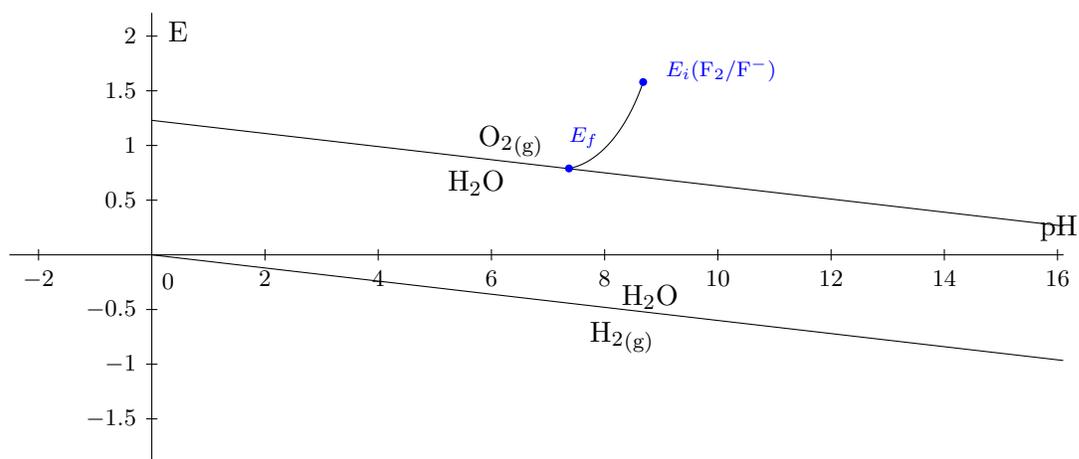
Couples envisagés

On envisage deux couples :



Tracé du diagramme

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



Stabilité vis-à-vis des couples d'oxydoréduction

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

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

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

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

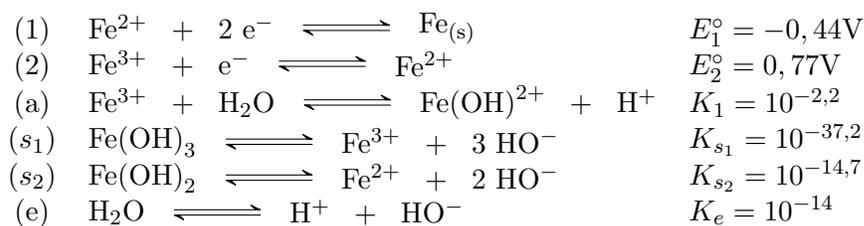


La cinétique est importante en oxydoréduction : le domaine de stabilité de l'eau est plus large que celui prédit par la thermodynamique. De plus, si on opère avec de l'eau aérée (en présence de H_2 ou O_2), on a un potentiel apparent différent puisque P_{O_2} vaut 0,2 bar. Heureusement, la cinétique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

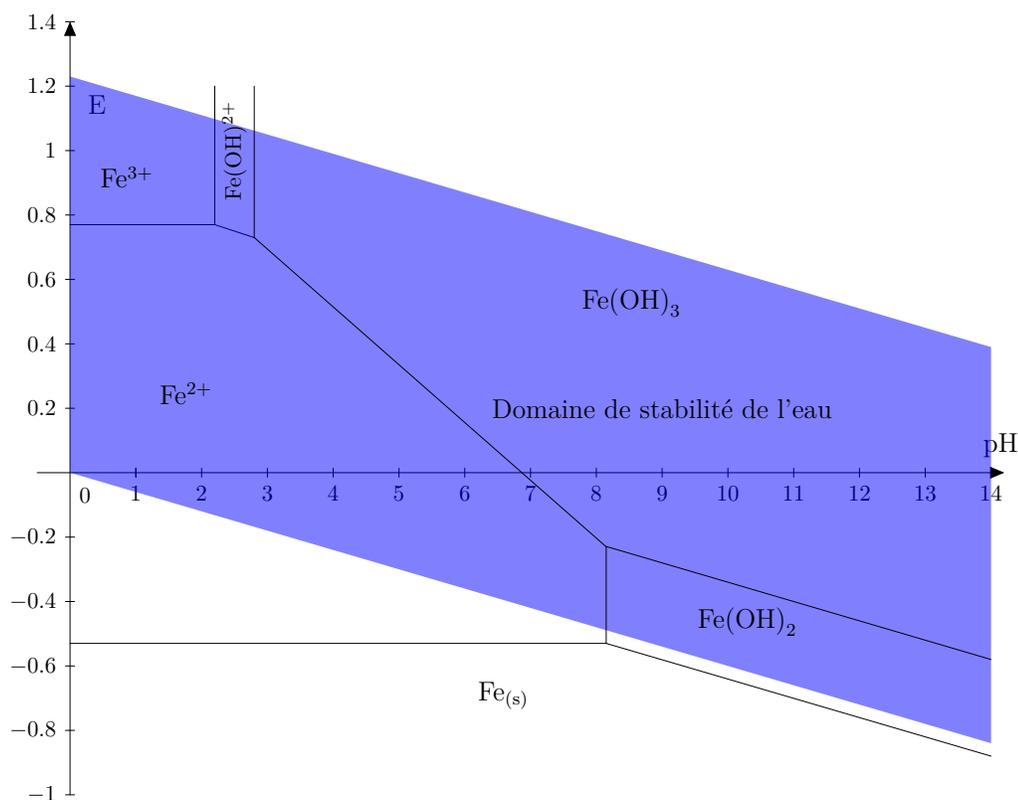
19.7.2 Fer

Espèce mises en jeu

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



Tracé du diagramme



Convention : la concentration des espèces solubles du fer sera prise égale à $c = 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}$. On note pH_1 le pH d'apparition de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$. On fait l'hypothèse que $\text{pH}_1 < 2,2$ on trouve $\text{pH} = 2,6$, c'est impossible donc $\text{pH}_1 > 2,2$. On a donc l'équilibre



et on trouve $\text{pH}_1 = 2,8$. Des calculs similaires conduisent au tableau suivant :

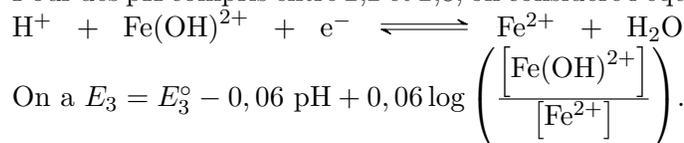
pH	2,2	2,8	8,15
Fe(III)	Fe ³⁺	Fe(OH) ²⁺	Fe(OH) ₃
Fe(II)		Fe ²⁺	Fe(OH) ₂
Fe(0)		Fe _(s)	

— Équilibre entre Fe(III) et Fe(II)

— Pour des pH inférieurs à 2,2, on considère le couple (Fe³⁺/Fe²⁺) :

$$E_2 = 0,77 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \Rightarrow E_{2f} = 0,77 \text{ V.}$$

— Pour des pH compris entre 2,2 et 2,8, on considère l'équilibre entre (Fe(OH)²⁺/Fe²⁺) :



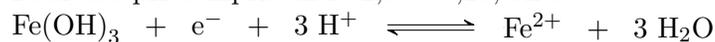
$$\text{On a } E_3 = E_3^\circ - 0,06 \text{ pH} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe(OH)}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right).$$

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

$$A_3^\circ = A_2^\circ - A_a^\circ \Rightarrow \mathcal{F} E_3^\circ = \mathcal{F} E_2^\circ - RT \ln(K_a)$$

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

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



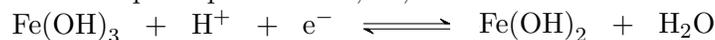
$$\text{soit } E_4 = E_4^\circ - 0,18 \text{ pH} + 0,06 \log \left(\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} \right).$$

On a (4) = (2) + (s₁) - 3 (e) d'où

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

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

— Pour des pH supérieurs à 8,15, on a



On a

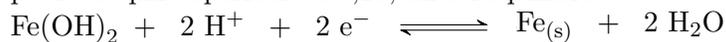
$$\begin{aligned} E_5 &= E_5^\circ - 0,06\text{pH} \\ &= E_2 = E_2^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \\ &= E_2^\circ + 0,06 \log \left(\frac{K s_1}{\omega^3} \cdot \frac{\omega^2}{K s_2} \right) \\ &= E_2^\circ + 0,06 \log \left(\frac{K s_1}{K s_2} \cdot \frac{h}{K e} \right) \\ &= \underbrace{E_2^\circ + 0,06(pK_e + pK s_2 - pK s_1)}_{E_5^\circ = 0,26\text{V}} - 0,06\text{pH} \end{aligned}$$

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

— Équilibre entre Fe(II) et Fe(0)

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

— pour des pH supérieurs à 8,15, on a l'équilibre



et $E_6 = E_6^{\circ} - 0,06\text{pH}$. On se sert de la continuité du potentiel à $\text{pH} = 8,15$ et $E_6^{\circ} = -0,04 - 0,06\text{pH}$

Exploitation du diagramme

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

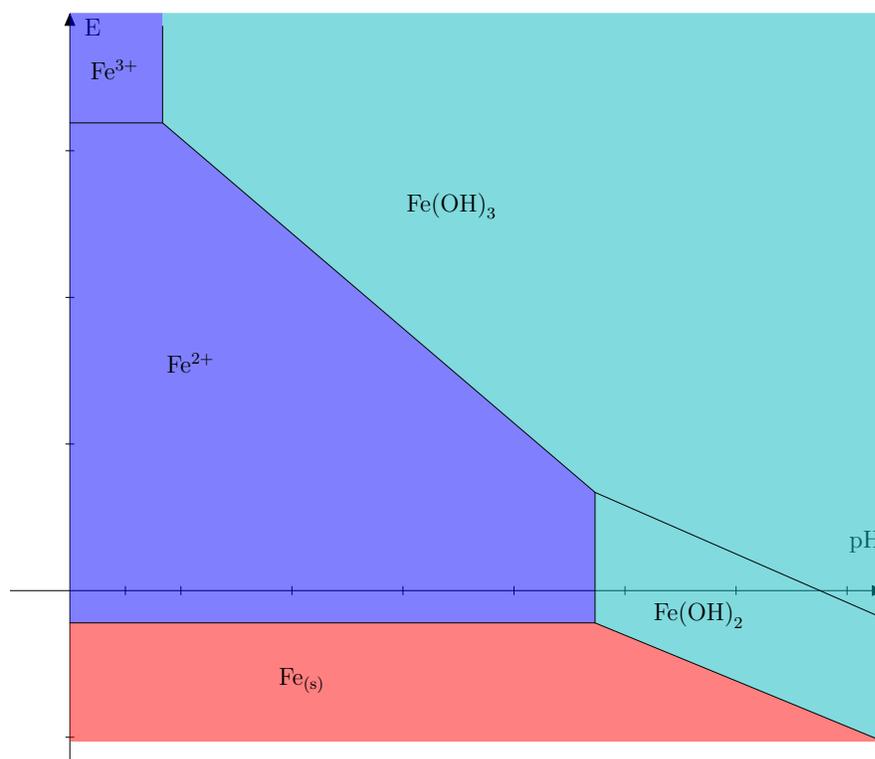


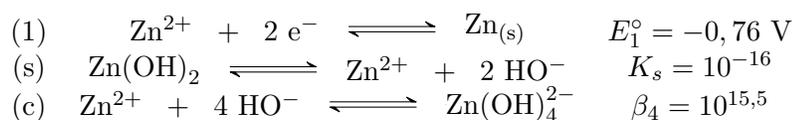
Diagramme simplifié

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

19.7.3 Zinc

Espèces envisagées

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



Tracé du diagramme

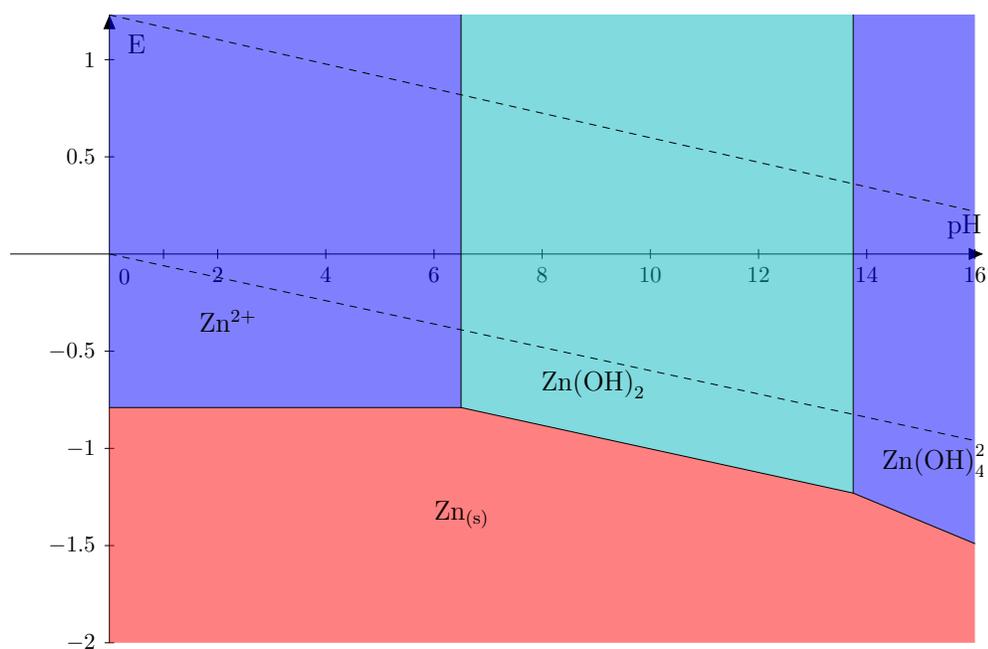
On se place dans la convention $c = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

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

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

- Pour des pH compris entre 0 et 6,5,
 $E_1 = E_1^\circ + 0,03 \log ([\text{Zn}^{2+}])$ soit $E_{1f} = -0,79 \text{ V}$
- Pour des pH compris entre 6,5 et 13,75, on a la demi-équation suivante :
 $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Zn}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$ soit $E_2 = E_2^\circ - 0,06\text{pH}$.
Avec la continuité du potentiel, on trouve $E_2^\circ = -0,40 \text{ V}$ soit $E_{2f} = -0,40 - 0,06\text{pH}$
- Pour des pH supérieurs à 13,75, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Zn}_{(s)} + 4 \text{H}_2\text{O}$
et on trouve $E_{3f} = 0,43 - 0,12\text{pH}$

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

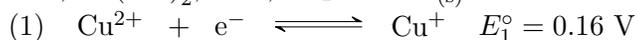


19.7.4 Cuivre

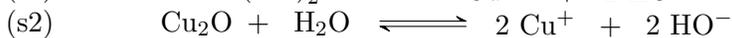
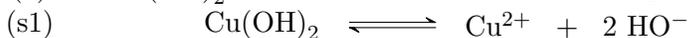
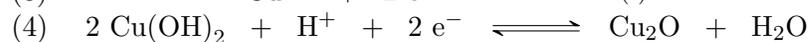
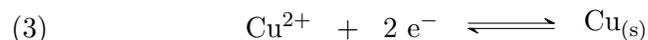
Espèces envisagées

On considère les espèces suivantes :

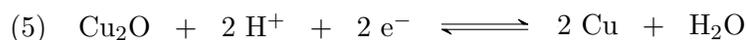
Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu^+ , Cu_2O et $\text{Cu}_{(s)}$. On a les données suivantes :



Comme $E^\circ(\text{Cu(I)/Cu(0)}) > E^\circ(\text{Cu(II)/Cu(I)})$, Cu^+ se dismute en milieu acide.



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

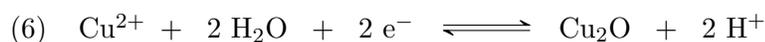


On a $E_5 = E_{5_f} = 0,52 - 0,06\text{pH}$. On voit que $0,52 < 0,75$: Cu_2O ne se dismute pas.

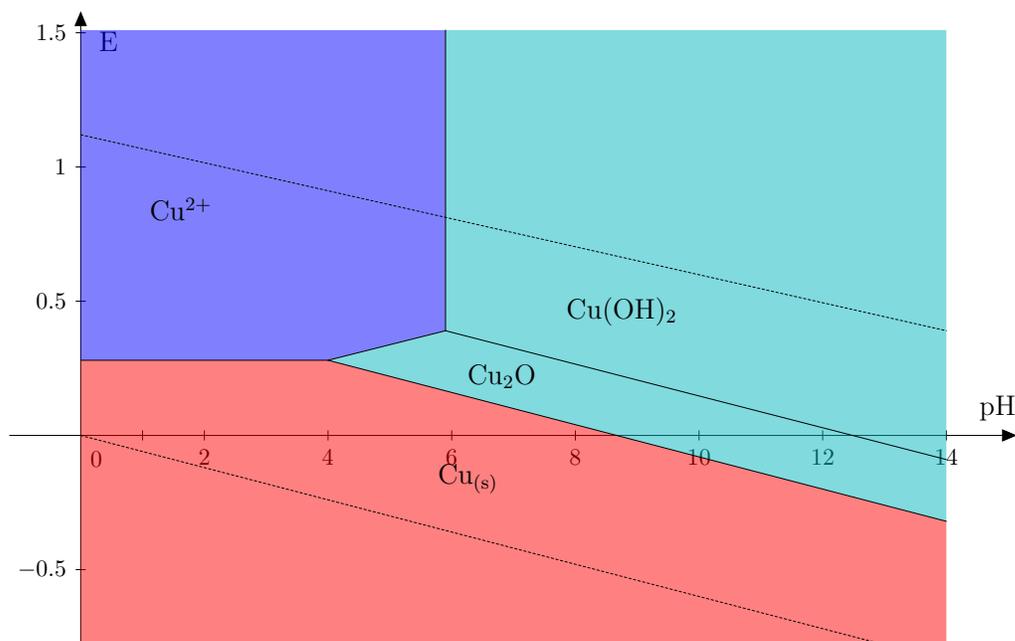
Tracé du diagramme

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

On note pH_1 le pH d'apparition de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et on trouve $\text{pH}_1 = 5,9$. On note pH_2 le pH à partir duquel Cu_2O est stable.



On a $E_6 = \underbrace{E_6^\circ}_{0,116} + 0,06\text{pH} + 0,06 \log([\text{Cu}^{2+}])$ soit $E_{6_f} = 0,04 + 0,06\text{pH}$. Cu_2O sera stable si $E(\text{Cu(I)}/\text{Cu(0)}) < E(\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)})$ d'où $\text{pH}_2 = 4$.



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

Détermination de constantes d'équilibre



Bibliographie

- *Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre*, Girard, p. 241
- *Florilège de chimie pratique*, Bordas, p. 97
- *Des expériences de la famille Réd-Ox*, Cachau, p. 212
- *Des expériences de la famille Acide-Base*, Cachau, p. 128
- *Chimie PC*, Vuibert, p. 174
- *Chimie PC*, Ellipses, p. 99
- *Chimie PC*, Dunod, p. 79

20.1 Constante d'équilibre

20.1.1 Notion d'activité

L'activité chimique d'une espèce est l'influence de la quantité d'une espèce sur l'énergie libre du système. Elle se définit schématiquement comme la concentration active de l'espèce en solution.

On a :

- $a_i = 1$ si l'espèce est un solvant, ou plus généralement une phase pure ;
- $a_i = \frac{C_i}{C^0}$ avec une concentration de référence C^0 que l'on choisit égale à 1 mol.L^{-1} si l'espèce est un soluté ;
- $a_i = \frac{p_i}{p^0}$ avec une pression de référence p^0 que l'on choisit égale à 1 bar si l'espèce est un gaz.

20.1.2 Définition de la constante d'équilibre

En considérant l'équation chimique suivante :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$$

où :

- A est une espèce chimique ;
- ν_i est le coefficient stœchiométrique de l'espèce A_i (ν_i est positif pour les produits de la réaction et négatif pour les réactifs) ;
- N le nombre de constituants.

La constante d'équilibre est donnée par la relation dite de Gulberg et Waage ou loi de l'action de masses :

$$K = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$$

où :

a_i est l'activité chimique de l'espèce i à l'équilibre.

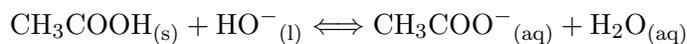
Pour le calcul de la constante d'équilibre, les valeurs des activités des différentes espèces mises en jeu sont prises en compte lorsque l'équilibre de la réaction est atteint. Si l'on change l'activité chimique de l'une des espèces mises en jeu (en changeant la concentration d'une espèce en solution ou la pression partielle d'un gaz), alors l'équilibre est déplacé (si la réaction était en état d'équilibre, à cause de cette modification elle n'est plus à l'équilibre).

20.1.3 Constantes d'équilibre particulières

- Produit ionique de l'eau K_e lors de la dissociation de l'eau
- Constante d'acidité ou de basicité K_a ou K_b lors de la dissociation d'un acide faible ou base faible
- Produit de solubilité K_s lors de l'équilibre hétérogène entre une substance faiblement soluble et ses ions dans une solution saturée
- Constante de complexation β_n lors de la formation d'un complexe
- Constante de partage K_D pour l'équilibre de distribution entre solvants non miscibles

20.2 Détermination de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque

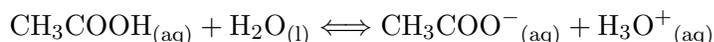
On réalise le dosage de l'acide éthanoïque avec de la soude.



20.2.1 Par pH-métrie

On mesure le pH en fonction du volume de soude versé.

La constante d'acidité K_a est définie par la réaction de l'acide faible HA avec l'eau, la réaction se faisant entre les couples acido-basiques suivants :



La constante d'acidité s'écrit :

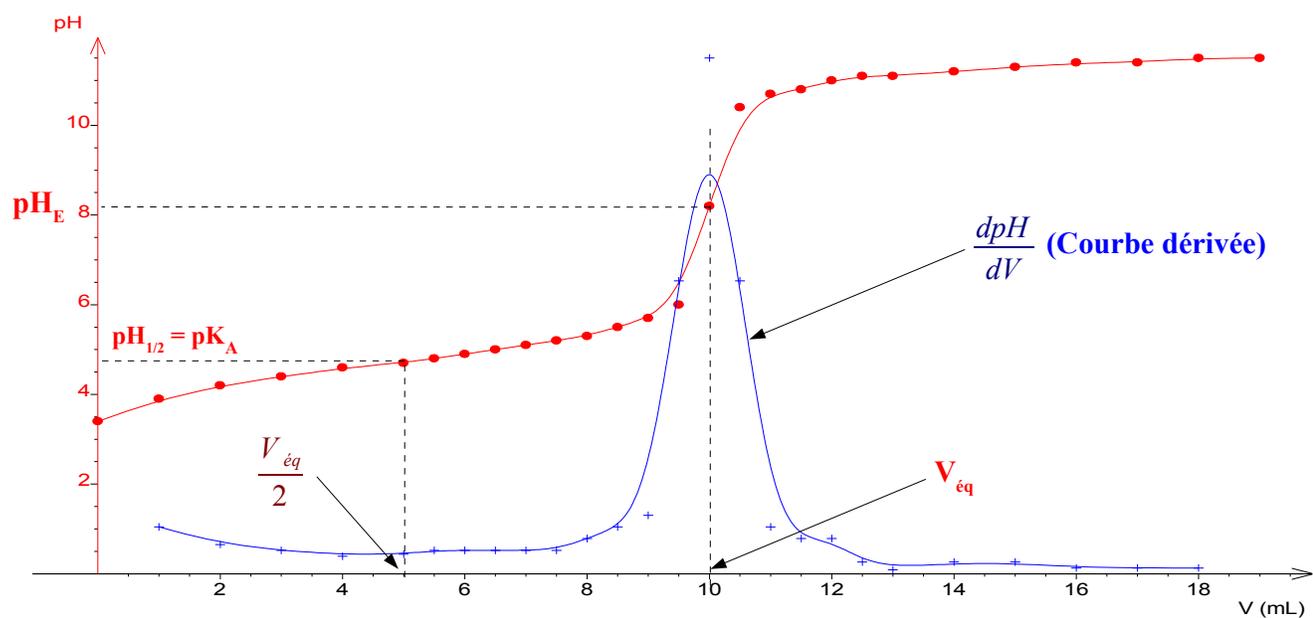
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Cette relation est toujours valable.

A la demi-équivalence, nous avons : $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{1/2} = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{1/2}$

Donc à la demi-équivalence, $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]_{1/2}$, donc $pH_{1/2} = pK_a$

D'après la représentation graphique, on peut lire à la demi-équivalence, $pK_a = pH_{1/2} = 4,8$



La constante d'acidité de l'acide éthanoïque est donc $K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-4,8} = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

20.2.2 Par conductimétrie

On mesure la conductivité en fonction du volume de soude versé.

Sans rajout d'eau, la conductivité vaut :

$$\sigma_0 = 0,0153 \text{ S.m}^{-1}$$

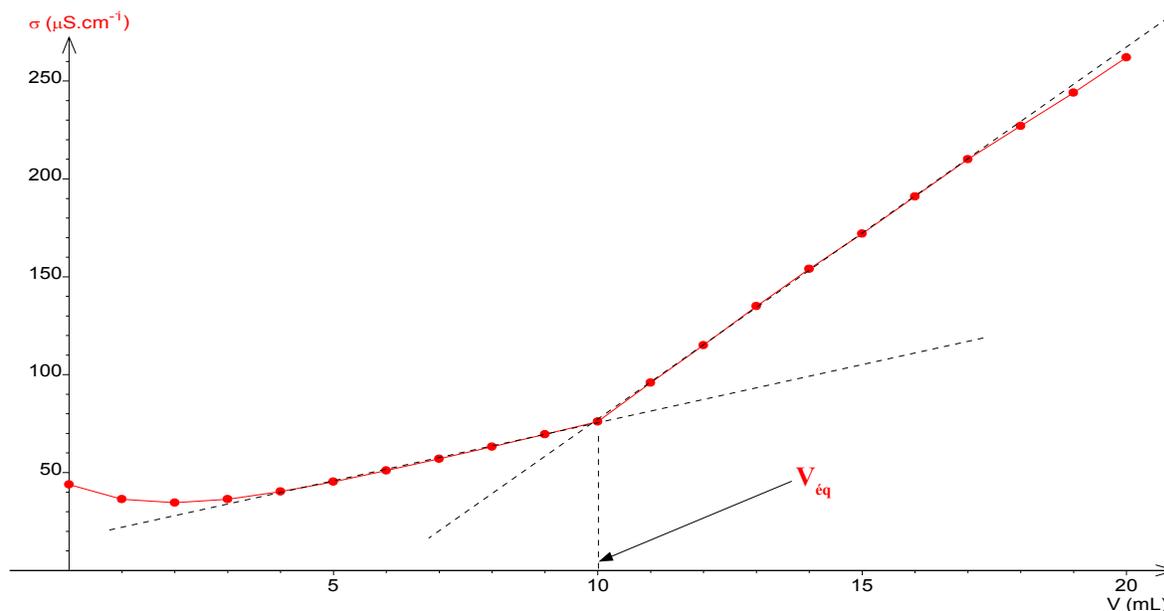
La loi de Kohlrausch s'écrit ici :

$$\sigma_0 = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

Ce qui devient :

$$\sigma_0 = (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

D'où



$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma_0}{\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{0,0153}{4,09 \cdot 10^{-3} + 35,0 \cdot 10^{-3}} = 3,91 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

A l'équivalence, tout l'acide éthanoïque a réagi.

$$\text{Donc } [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

En utilisant l'expression de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque, on a donc :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = \frac{(3,91 \cdot 10^{-4})^2}{0,01 - 3,91 \cdot 10^{-4}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

On retrouve la même valeur que par la méthode précédente.

$$pK_a = 4,8 \pm 0,2$$

La valeur attendue dans les tables à cette température est de 4,75.

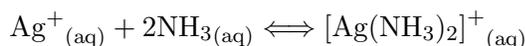
20.3 Détermination de la constante de formation β_2 de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

On constitue la pile suivante :

- Compartiment A comportant une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant de nitrate d'argent (AgNO_3) de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un bécher de 50 mL.
- Compartiment B comportant une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent de concentration $C_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On mesure la f.e.m. de la pile à l'aide d'un voltmètre.

Dans le compartiment B, il y a eu complexation selon l'équilibre :



On fait l'hypothèse que la réaction de complexation est quantitative.

Ecrivons maintenant les demi-réactions d'oxydoréduction du couple dans chacun des compartiments et les potentiels d'oxydoréduction correspondant :

Dans le compartiment A : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log [\text{Ag}^+] = 0,8 - 0,12 = 0,685 \text{ V}$$

Dans le compartiment B : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$

$$E_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} = E^0_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{NH}_3]^2}$$

avec

$$E^0_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,06 \log \beta_2 = 0,37 \text{ V}$$

Donc

$$E_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} = 0,8 - 0,06 \log \beta_2 + 0,06 \log \frac{0,01}{(0,98)^2} = 0,68 - 0,06 \log \beta_2$$

La f.e.m. de la pile vaut :

$$U_{AB} = \left(E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log [Ag^+] \right)_A - \left(E_{Ag^+/Ag}^0 - 0,06 \log \beta_2 + 0,06 \log \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[NH_3]^2} \right)_B$$

Soit

$$U_{AB} = 0,06 \log \beta_2 - 0,06 \log \frac{[Ag(NH_3)_2]^+_B}{[NH_3]^2_B} + 0,06 \log [Ag^+]_A$$

Donc

$$U_{AB} = 0,06 \log \beta_2 + 0,06 \log [NH_3]^2_B$$

Car les concentrations en complexe, $[Ag(NH_3)_2]^+$, du compartiment B et en ion Ag^+ du compartiment A sont égales. la concentration en ammoniac étant voisine de de 1 mol.L⁻¹, on a donc :

$$\log \beta_2 \approx \frac{U_{AB}}{0,06} = \frac{0,432}{0,06} = 7,2$$

Cela correspond à la valeur tabulée.

On vérifie bien que la réaction de complexation est quantitative.

20.4 Détermination du produit de solubilité de ions chlorure et iodure

La réaction mise en jeu est :



Cette réaction est équilibrée. Si les concentrations sont telles que le produit ionique $[X^-][Ag^+]$ reste inférieur au produit de solubilité, la précipitation ne peut avoir lieu. Mais si le produit de solubilité $K_s = [X^-][Ag^+]$ est atteint ou dépassé, le sel précipite.

Pour être utilisé comme réaction de dosage, l'équilibre doit être déplacé vers la droite. Ce sera le cas si la précipitation débute dès l'ajout de la solution d'argent et que la constante

de solubilité est relativement faible. Ainsi, on pourra admettre que la majorité de l'argent en solution ajouté précipitera avec l'halogénure à doser.

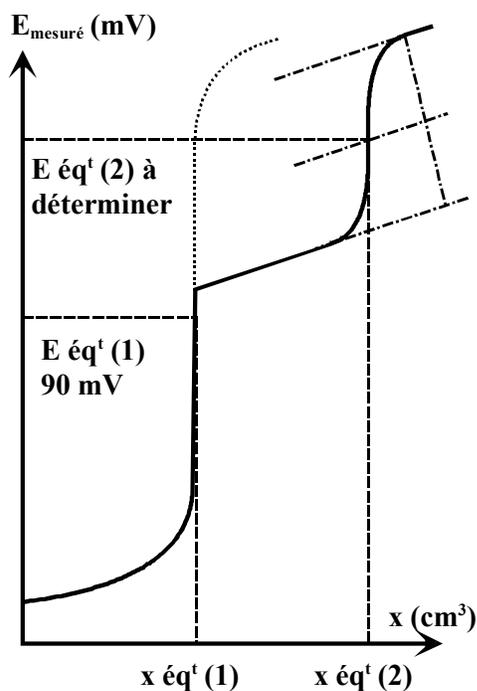
Dosage potentiométrique du mélange $I^- + Cl^-$.

Ce dosage est réalisé avec une électrode d'argent dont le potentiel est donné par :

$$E_{Ag} = E_{Ag}^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [Ag^+]$$

et une électrode au calomel saturé (électrode de référence).

On mesurera la différence de potentiel : $E_{mes} = E_{Ag} - E_{cal}$. Dans les conditions de l'expérience E_{cal} vaut 250 mV.



Utilisation d'un pont salin : pour éviter la diffusion dans la solution à titrer des ions chlorures de la solution saturée de chlorure de potassium de l'électrode de référence, on n'immerge pas celle-ci directement dans la solution d'halogénures. Elle plonge dans un autre bécher contenant une solution de nitrate de potassium reliée à la solution à doser au moyen d'un pont salin au nitrate de potassium. La forme de la courbe montre bien que AgI précipite dès le début de l'ajout de la solution d'argent car le potentiel mesuré augmente faiblement.

Les résultats obtenus de la courbe sont :

-pour le dosage des iodures : $E_{mes,eq} = 90$ mV et $V_{eq} = 6$ mL

-pour le dosage des chlorures : $E_{mes,eq} = 275$ mV et $V_{eq} = 13$ mL

Ces résultats admettent le fait que les iodures précipitent avant les chlorures et que le rapport de leur constante de solubilité est relativement élevé pour que la précipitation des chlorures est lieu une fois la précipitation des iodures terminés. Ceci sera vérifié par ailleurs.

Calcul de la concentration molaire en iodure :

D'après l'équation de la réaction le nombre de mole d' Ag^+ ajouté pour obtenir l'équivalence est le même que le nombre de mole de I^- introduit initialement, d'où

$$C_{Ag}V_{Ag} = C_I V_I$$

Donc

$$C_I = \frac{0,02 \times 6}{10} = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}$$

Calcul de la concentration molaire en chlorure :

D'après l'équation de la réaction le nombre de mole d' Ag^+ ajouté pour obtenir l'équivalence est le même que le nombre de mole de Cl^- introduit initialement d'où

$$C_{Ag}V_{Ag} = C_{Cl}V_{Cl}$$

Donc

$$C_{Cl} = \frac{0,02 \times (13 - 2)}{10} = 0,014 \text{ mol.L}^{-1}$$

Calcul du produit de solubilité de l'iodure d'argent :

Au point équivalent, $[Ag^+] = [I^-]$ donc en ce point $[Ag^+] = \sqrt{K_s(AgI)}$. L'équation de Nernst devient :

$$E_{Ag} = E_{Ag}^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \sqrt{K_s(AgI)}$$

Avec $E_{Ag}^0 = 0,8$ V ; $E_{Ag} = 0,09 + 0,25 = 0,34$ V

D'où

$$K_s(\text{AgI}) = 2,74 \cdot 10^{-16}$$

Calcul du produit de solubilité du chlorure d'argent :

Au point équivalent, $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ donc en ce point $[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s(\text{AgCl})}$. L'équation de Nernst devient :

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \sqrt{K_s(\text{AgCl})}$$

Avec $E_{\text{Ag}}^0 = 0,8 \text{ V}$; $E_{\text{Ag}} = 0,275 + 0,25 = 0,525 \text{ V}$

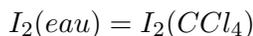
D'où

$$K_s(\text{AgCl}) = 4,97 \cdot 10^{-10}$$

20.5 Détermination de la constante de partage du diiode

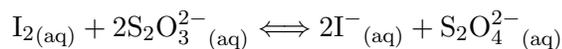
Dans une ampoule à décanter, on verse $V_1 = 100,0 \text{ mL}$ de solution de diiode dans l'eau, solution de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, et un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de tétrachlorométhane CCl_4 . On agite vigoureusement pendant 5 minutes et on laisse reposer ; les deux solvants n'étant pas miscibles, il se forme 2 phases, la phase organique se situant en dessous ($d \approx 1,6$).

Le diiode, initialement dissous dans l'eau, s'est partagé entre les 2 solvants ; la transformation peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :



On recueille la phase aqueuse et on en dose un volume $V_1' = 20,0 \text{ mL}$ de cette phase aqueuse par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (en présence de thiodène). Il faut verser un volume $V_3 = 4,4 \text{ mL}$ de cette solution pour atteindre l'équivalence.

La réaction de titrage s'écrit :



A l'équivalence, les quantités de réactifs introduites sont dans les proportions stoechiométriques :

$$\frac{C_3 V_3}{2} = C'_1 V'_1$$

D'où

$$C'_1 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Considérons maintenant la réaction de partage, au début $I_2(eau) = C_1$.

A l'état final, la quantité finale de diiode est $n_{f(I_2)} = C_1 V_1 - x_f$.

Or, on sait aussi que $n_{f(I_2)} = C'_1 V'_1$ (volume de solution aqueuse à l'équilibre du système : V_1 , concentration de la solution aqueuse : C'_1).

Donc $C'_1 V'_1 = C_1 V_1 - x_f$

Soit $x_f = C_1 V_1 - C'_1 V'_1 = (C_1 - C'_1) V_1 \approx 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

On en déduit la constante de partage :

$$K = \frac{[I_2(CCl_4)]_f}{[I_2(eau)]_f} = \frac{\frac{x_f}{V_2}}{C'_1} = \frac{\frac{x_f}{V_2}}{C_1 - \frac{x_f}{V_1}} = \frac{x_f V_1}{C_1 V_1 V_2 - x_f V_2} \approx 81$$

Conclusion :

Aujourd'hui, avec un ordinateur rapide et un logiciel équipé, et ayant une quantité suffisante de mesures de concentration, la détermination d'un nombre indéfini de K , impliquant un nombre indéfini d'espèces en solution, se fait facilement et de manière statistiquement rigoureuse par solution numérique des rapports non linéaires qui décrivent un système d'équilibres enchevêtrés. Cette détermination suit alors le parcours d'une modélisation, avec trois étapes : l'articulation d'un modèle, sa numérisation et son affinement.

La détermination de constantes d'équilibre se fait, ainsi, depuis plusieurs décennies et les techniques utilisées ont beaucoup évolué et sont devenues de véritables spécialités. Cette leçon ne peut évidemment pas donner tous les détails nécessaires à l'acquisition de mesures valables, et le lecteur se reportera aux textes spécialisés pour ce faire.

Analyse chimique quantitative



Bibliographie

- *Analyse chimique quantitative*, Vogel, de Boeck
- *Analyse chimique*, Rouessac, Dunod
- *Techniques instrumentales d'analyse chimique*, Rouessac, Dunod
- *Chimie organique et minérale*, Fosset, p. 79, 219, 298
- *Florilège de chimie pratique*, Daumarie, p. 179
- *100 manipulations de chimie générale et analytique*, Mesplède

En chimie, l'analyse quantitative est l'ensemble des méthodes d'analyse chimique qui permettent de déterminer la concentration des différentes substances recherchées. Elle est en cela complémentaire de l'analyse qualitative où l'on cherche uniquement à déterminer si telle ou telle substance est ou non présente.

1. Méthodes chimiques :

- analyse gravimétrique, exemple : analyse par combustion ;
- analyse volumétrique : titrage.

2. Méthodes physiques :

Il s'agit de mesurer la variation des propriétés physiques qui dépendent de la variation de la concentration :

- électroanalyse non électrochimique : conductimétrie ;
- spectrométrie.

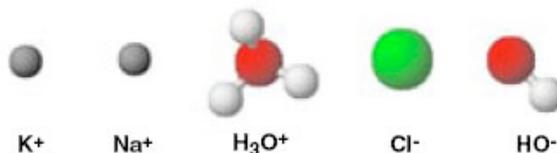
3. Méthodes physico-chimiques :

Les méthodes dans lesquelles les deux transformations chimiques et physiques jouent un rôle comprennent :

- méthodes de séparation : chromatographie, électrophorèse, spectrométrie de masse ;
- électroanalyse électrochimique.

21.1 La conductimétrie

Les ions sont tous différents de par leur structure, taille, masse, charge, interaction avec le solvant. De ce fait, lors de l'établissement d'une tension entre les deux électrodes, ils ne migrent pas à la même vitesse. On définit alors la conductivité ionique molaire λ d'un ion qui traduit l'aisance de l'ion à transporter le courant dans l'eau sous l'effet d'une tension.



En résumé :

- Les ions possèdent une conductivité ionique molaire λ .
- Les molécules au contraire ont un λ nul.
- Plus λ est grand, plus l'ion facilite le passage du courant.

<i>Ions</i>	$\lambda (S m^2 mol^{-1})$
H^+	$35,0 \cdot 10^{-3}$
OH^-	$19,9 \cdot 10^{-3}$
Cl^-	$7,63 \cdot 10^{-3}$
NO_3^-	$7,14 \cdot 10^{-3}$
Ag^+	$6,20 \cdot 10^{-3}$

A noter :

La conductivité ionique molaire pour un ion précis augmente avec la température de la solution, car plus la température est élevée, plus l'agitation thermique est importante, et donc plus les ions bougent facilement.

Les mesures de conductimétrie permettent de déterminer la concentration des ions contenus dans une solution.

On utilise pour cela la mesure de la conductance de cette solution, c'est-à-dire l'aptitude qu'à cette solution de laisser passer le courant.

La cellule conductimétrique est constituée de deux électrodes conductrices. Elle permet de mesurer la conductance G (solution) d'une portion de solution comprise entre les plaques de la cellule. G est déterminée à partir de l'intensité I traversant cette portion de solution et la tension U à ses bornes.

La valeur de la conductance G d'une solution ionique dépend de la nature de la solution, ainsi que de la géométrie de la cellule de mesure mais aussi du type d'anions et de cations contenus dans la solution. Elle peut être déterminée par la relation :

$$G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R} = \sigma \frac{S}{\ell}$$

On appelle (sigma) la conductivité de la solution. Cette grandeur est caractéristique de la solution. Elle dépend :

- de la concentration des ions ;
- de la nature de la solution ionique ;
- de la température de la solution.

La conductivité est reliée à la conductance par la relation

$$G = K\sigma$$

en posant $K = \frac{S}{\ell}$

Un conductimètre, préalablement étalonné, permet d'afficher directement la valeur de la conductivité σ de la solution.

Un conductimètre est constitué :

- d'un G.B.F (générateur basse fréquence) en courant alternatif,
- d'un ampèremètre en courant alternatif A/C,
- d'un voltmètre en courant alternatif A/C

Le tout est relié aux deux électrodes, 2 plaques de platine platinées rectangulaires plongées dans une solution aqueuse.

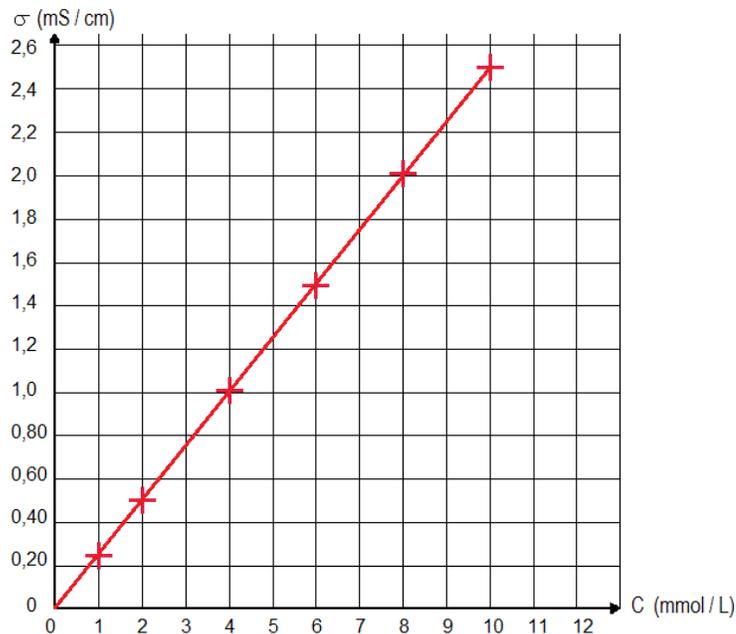
On applique, grâce au GBF, une tension alternative sinusoïdale (pour éviter le phénomène d'électrolyse). La loi d'ohm reste valable en régime alternatif en utilisant les valeurs efficaces de I et U mesurables avec un multimètre réglé sur alternatif (A/C) ($U_{eff} = U_{max}/\sqrt{2}$). En maintenant une tension égale à 1,0 V, on accède directement à la valeur de G en lisant la valeur de l'intensité.

La valeur de la conductivité σ peut être calculée à partir des conductivités molaires ioniques λ_i des ions qui composent cette solution, ainsi que de leur concentration X_i :

Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$$

On remarque que les ions H_3O^+ et HO^- ont, en solution aqueuse, une conductivité molaire ionique plus importante que celle des autres ions. Ces deux ions étant des dérivés de l'eau leur mobilité dans l'eau est en effet très importante : ils assurent la conductivité non plus par déplacement de matière, mais par déplacement de charges.



21.2 La chromatographie

La chromatographie est une méthode physico-chimique qui sert à séparer les différentes substances colorées présentes dans un mélange (échantillon en phase homogène liquide ou gazeuse).

L'appareil utilisé pour effectuer certaines chromatographies se nomme chromatographe. L'image ou le diagramme obtenu par chromatographie est appelé chromatogramme. Lorsqu'on utilise un chromatographe et un logiciel de chromatographie, le chromatogramme prend généralement la forme d'un graphique qui traduit la variation d'un paramètre relié à la concentration du soluté en sortie de colonne, en fonction du temps (ou du volume) d'élution.

L'échantillon contenant une ou plusieurs espèces est entraîné par un courant de phase mobile (liquide, gaz ou fluide supercritique) au contact d'une phase stationnaire (papier, gélatine, silice, polymère, silice greffée etc). Chaque espèce présente migre à une vitesse qui dépend de ses caractéristiques et de celles des deux phases en présence.

La chromatographie peut être analytique (visant à l'identification des substances présentes) ou préparative (visant à la séparation des constituants d'un mélange). La chromatographie analytique est largement utilisée à l'échelle du laboratoire, en chimie organique. Elle se prête bien à la miniaturisation, et elle a donné naissance à plusieurs techniques d'analyse chimique qui consistent à associer dans un même instrument une séparation du ou des composés d'intérêt (analytes) suivie de leur identification (et/ou de leur quantification), généralement par une méthode spectroscopique. La chromatographie préparative est rarement utilisée sur de grandes quantités en raison de son coût et de sa lenteur.

21.2.1 Les différents types de chromatographie

Par la nature de la phase mobile

- chromatographie sur couche mince (CCM ou TLC en anglais) ;
- chromatographie en phase gazeuse (CPG ou GC en anglais) également appelée CPV (chromatographie en phase vapeur) ;
- chromatographie en phase liquide (CPL ou LC en anglais) ;
- chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP ou HPLC en anglais) ;
- chromatographie en phase supercritique (CPS ou SFC en anglais).

Par type d'interaction

- chromatographie d'adsorption/d'affinité ;
- chromatographie de partage ;
- chromatographie à échange d'ions ;
- chromatographie chirale (qui est, soit de la CPG, soit de la CPL) ;
- chromatographie d'exclusion stérique (CES ou SEC en anglais) ;

Par type de support

- chromatographie sur colonne, regroupant notamment chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC) et chromatographie en phase gazeuse (CPG) : la phase stationnaire est dans un tube étroit et la phase mobile progresse par gravité ou différence de pression ;
- chromatographie planaire (qui recouvre CCM et chromatographie sur papier) : la phase stationnaire est sur la surface d'un support plat (CCM) ou dans une feuille de cellulose poreuse (chromatographie sur papier) ; la phase mobile se déplace par capillarité ou par gravité.

21.2.2 Etapes d'une analyse quantitative

1. Choix de la méthode
 - Analytes à étudier : nature et nombre Connaître la nature de l'analyte permettra d'adapter le détecteur en sortie de l'analyse chromatographique (gaz, liquide...); connaître son nombre, c'est-à-dire sa concentration, permettra d'éviter la saturation du détecteur. Il existe en chromatographie, différents détecteurs (FID, Spectro...)
 - Nombre d'analyses
 - Exactitude recherchée
2. Échantillonnage
3. Préparation de l'échantillon
 - Mise en solution
 - Extraction des analytes de l'échantillon
 - Concentration
 - Rendement de l'extraction

4. Éliminer les interférences
 - Effet de matrice
 - Purification de l'extrait
5. Analyse chromatographique
 - Directe
 - Après traitement (méthylation, silylation)
 - Étalonnage
 - Linéarité
6. Calcul des résultats
 - Exactitude
 - Evaluation d'incertitude

21.2.3 Chromatographie sur couche mince

Définition et appareillage

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption : la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant. Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont :

- la cuve chromatographique : un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- la phase stationnaire : une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant est fixée sur une plaque de verre à l'aide d'un liant comme le sulfate de calcium hydraté (plâtre de Paris) l'amidon ou un polymère organique.
- l'échantillon : environ un microlitre de solution diluée (2 à 5 %) du mélange à analyser, déposé en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- l'éluant : un solvant pur ou un mélange : il migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon.

Principe de la technique

Lorsque la plaque sur laquelle on a déposé l'échantillon est placée dans la cuve, l'éluant monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par capillarité. En outre, chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse derrière le front du solvant. Cette vitesse dépend d'une part, des forces électrostatiques retenant le composant sur la plaque stationnaire et, d'autre part, de sa solubilité dans la phase mobile. Les composés se déplacent donc alternativement de la phase stationnaire à la phase mobile, l'action de rétention de la phase stationnaire étant principalement contrôlée par des phénomènes d'adsorption. Généralement, en chromatographie sur couche mince, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les composants polaires.

Applications de la CCM

Lorsque les conditions opératoires sont connues, elle permet un contrôle aisé et rapide de la pureté d'un composé organique. Si l'analyse, réalisée avec divers solvants et différents adsorbants, révèle la présence d'une seule substance, on peut alors considérer que cet échantillon est probablement pur. De plus, étant donné que la chromatographie sur couche mince indique le nombre de composants d'un mélange, on peut l'employer pour suivre la progression d'une réaction.

La chromatographie sur couche mince est également la technique habituellement employée pour rechercher le meilleur solvant, avant d'entreprendre une séparation par chromatographie sur colonne.

Adsorbants et plaques chromatographiques

Par ordre d'importance décroissante, les adsorbants employés en CCM sont : le gel de silice, l'alumine, le kieselguhr et la cellulose. Les plaques vous seront fournies prêtes à l'emploi.

Choix de l'éluant

L'éluant est formé d'un solvant unique ou d'un mélange de solvants. Un éluant qui entraîne tous les composants de l'échantillon est trop polaire ; celui qui empêche leur migration ne l'est pas suffisamment.

Une méthode simple pour trouver l'éluant approprié consiste à préparer des solutions de l'échantillon dans différents solvants, en concentration d'environ 2 à 5 % en volume. À l'aide d'une micropipette, on dépose une goutte de chaque solution sur une plaque, chacune

séparée d'environ 1 cm. Le meilleur éluant est celui qui, lorsqu'il a terminé sa migration, a entraîné le soluté à une distance d'environ la moitié de celle qu'il a parcourue.

Une autre méthode consiste à déposer une solution des substances à analyser en plusieurs points, séparés d'environ 2 cm. Après séchage, on applique au centre de chaque point une micropipette remplie de solvant ; Après diffusion, l'éluant qui convient sépare les solutés.

Choix de l'éluant dans le cas d'analyses :

- d'hydrocarbures : hexane, éther de pétrole ou benzène.
- de groupements fonctionnels courants : hexane ou éther de pétrole mélangés en proportions variables avec du benzène ou de l'éther diéthylique forment un éluant de polarité moyenne.
- de composés polaires : éthanoate d'éthyle, propanone ou méthanol.

Dépôt de l'échantillon

L'échantillon est mis en solution (2 à 5 %) dans un solvant volatil, qui n'est pas forcément le même que l'éluant : on emploie fréquemment le trichlorométhane (chloroforme), la propanone ou le dichlorométhane. La solution est déposée en un point de la plaque situé à environ 1 cm de la partie inférieure.

Il est important que le diamètre de la tache produite au moment du dépôt soit faible ; idéalement, il ne devrait pas dépasser 3 mm. Ce sont généralement les dépôts les moins étalés qui permettent les meilleures séparations. Pour augmenter la quantité déposée, il est toujours préférable d'effectuer plusieurs dépôts au même point, en séchant rapidement entre chaque application plutôt que de déposer en une seule fois un grand volume d'échantillon qui produirait une tache plus large. L'échantillon est déposé à l'aide d'une micropipette ou d'un tube capillaire en appuyant légèrement et brièvement l'extrémité de la pipette sur la couche d'adsorbant en prenant soin de ne pas le détériorer. On peut aussi utiliser l'extrémité, un peu émoussée, d'un cure-dent.

On vérifie l'identité des composants présumés d'un échantillon, en procédant à un dépôt séparé d'une solution de chacun d'eux puis à celui de leur mélange. Ces solutions témoins permettent de comparer la migration de chaque composé avec celle de l'échantillon à analyser.

Développement de la plaque

Le développement consiste à faire migrer le solvant sur la plaque. Dans les analyses usuelles de laboratoire, le principal type de développement est la chromatographie ascendante : la plaque est placée en position verticale dans une cuve et le solvant qui en recouvre le fond monte par capillarité.

Le niveau de liquide est ajusté à environ 0,5 cm du fond de la cuve ; on place souvent du papier filtre contre les parois de la cuve pour saturer plus rapidement la cuve en vapeurs d'éluant et éviter les effets de bords. Pendant le développement du chromatogramme, la cuve doit demeurer fermée et ne pas être déplacée. Lorsque la position du front du solvant arrive à environ 1 cm de l'extrémité supérieure, la plaque est retirée de la cuve, le niveau atteint par le solvant est marqué par un trait fin, puis la plaque est séchée à l'air libre ou à l'aide d'un séchoir.

Révélation

L'identification des substances isolées se fait selon différentes méthodes (valable également pour la chromatographie sur papier) :

- directement si les substances sont colorées
- à l'aide de révélateurs si elles sont incolores afin de les transformer en taches colorées ; les produits sont souvent décelés par leurs réactions fonctionnelles classiques : les acides aminés par la ninhydrine qui donne avec la plupart une couleur bleu-violet, les acides organiques par des indicateurs colorés, les sucres par le réactif de Molisch qui utilise le pouvoir réducteur des sucres. Quelques réactifs comme l'iode ou le permanganate donnent des colorations non spécifiques avec la plupart des composés organiques.
- toutes les substances ayant une absorption dans la région au-dessus de 230 nm sont étudiées sur des supports additionnés de corps fluorescents par irradiation de lumière UV à ondes courtes ($\lambda_{max} < 254$ nm). L'emploi de couches non additionnées de produits fluorescents permet aussi la mise en évidence de beaucoup de substances dans l'UV à ondes courtes ($\lambda_{max} < 254$ nm) ou à ondes longues ($\lambda_{max} > 366$ nm) par suite de la fluorescence propre des composés. Dans tous les cas, il faut noter les positions des taches colorées juste à la fin de la chromatographie en les cerclant car certains produits disparaissent avec le temps.

Calcul de R_f (retarding factor ou rapport frontal)

$$R_f = \frac{d_i}{d_s}$$

d_i : distance parcourue par le composé (mesure au centre de la tache)

d_s : distance parcourue par le front du solvant

Pour un couple éluant et support déterminé, R_f est une caractéristique de chaque soluté à la température de l'expérience. R_f est toujours indépendant de la longueur de bande utilisée.

Description d'une analyse par CCM selon l'ordre chronologique

- Préparation de la cuve chromatographique.

Introduire l'éluant ou le mélange de solvants.

Ajuster le niveau à environ 0,5 cm du fond de la cuve.

Fermer le récipient (la cuve doit être saturée de vapeur de solvant). Pour que la saturation et l'élution soient plus rapides, on peut placer une bande de papier filtre contre les parois de la cuve chromatographique.

- Dépôt de l'échantillon sur la plaque.

Procéder au nettoyage de la plaque si nécessaire.

Dissoudre l'échantillon dans un solvant approprié en solution de 2 à 5 %.

Déposer environ 0,5 mL de la solution en un point situé à 1 cm de l'extrémité inférieure de la plaque ; le diamètre de la tache doit être d'environ 2 mm pour la disposition de plusieurs produits.

Sécher à l'aide d'un séchoir éventuellement faire de nouvelles applications

-Développement du chromatogramme.

Placer la plaque dans la cuve en position verticale.

Refermer le récipient.

Lorsque le front du solvant se trouve à environ 1 cm de l'extrémité supérieure de la plaque, la retirer et marquer cette position.(le trait peut être tracé à l'avance et servir de repère pour arrêter l'élution).

- Révélation et calcul de R_f

Sécher la plaque à l'aide d'un séchoir

Révéler les taches sous une lampe UV ou à l'aide d'un révélateur

Cercler les taches et pointer leur centre.

Calculer les R_f .

21.3 Les titrages

On peut réaliser les titrages acido-basiques, des titrages rédox, des titrages par précipitation, par complexation. Le suivi du dosage peut se faire par pH-métrie, par colorimétrie, par conductimétrie etc.

Un dosage par titrage met en œuvre une transformation chimique entre l'espèce à doser et un réactif titrant.

La transformation chimique utilisée pour un titrage doit être :

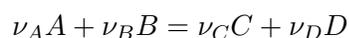
- Unique
- Rapide
- Quasi-totale

Définition de l'équivalence :

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs (espèce titrée et espèce titrante) ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. C'est à dire quand on a introduit la quantité exacte d'espèce titrante pour que la quasi-totalité de l'espèce titrée ait réagi (attention aux coefficients stœchiométriques).

La détermination de l'équivalence permet de calculer la quantité de matière (et donc la concentration) de l'espèce chimique dosée, initialement présente dans la prise d'essai (= solution contenue béccher placé sous la burette graduée).

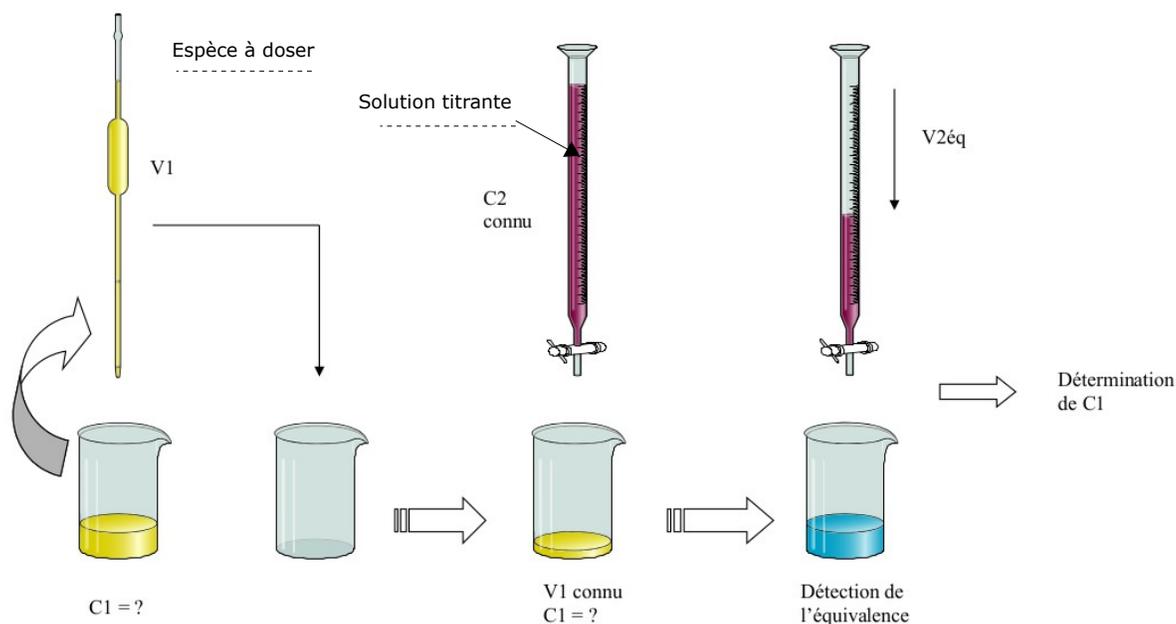
Pour une réaction du type :



On peut donc écrire à l'équivalence :

$$\frac{C_A \cdot V_{A,eq}}{\nu_A} = \frac{C_B \cdot V_{B,eq}}{\nu_B}$$

21.3.1 Titrage direct



Faire un titrage consiste à rechercher la quantité de matière d'une espèce chimique en solution, appelée réactif titré, en la faisant réagir totalement et rapidement avec une espèce chimique en solution de concentration bien connue, appelée réactif titrant. La réaction utilisée doit être rapide et totale et le réactif titrant doit être sélectif c'est-à-dire ne réagir qu'avec le réactif à titrer. Il faut cependant lors du dosage une caractéristique physique, l'observable permettant de savoir quand tout le réactif titré a été consommé. Cette observable peut être : la couleur, la conductivité, le pH, ...

Un dosage comporte 3 phases :

Première phase : le réactif titré est en excès, le réactif titrant est le réactif limitant.

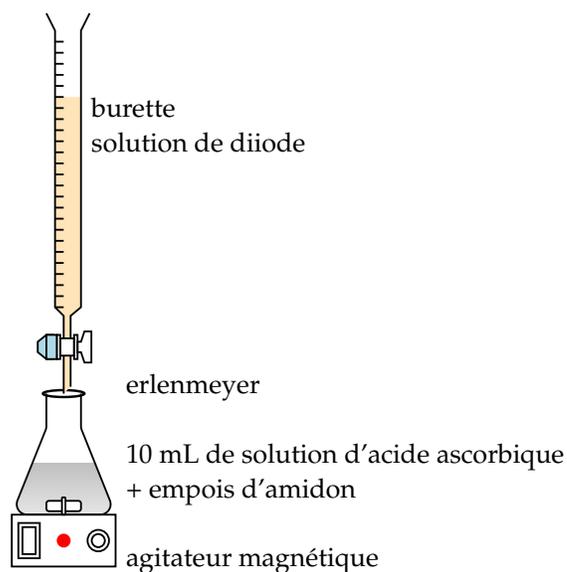
Deuxième phase : l'équivalence. On a réalisé les proportions stoechiométriques, c'est à dire que les deux réactifs ont entièrement disparu.

Troisième phase : le réactif titré a entièrement disparu, il devient le réactif limitant. C'est l'établissement d'un tableau d'avancement au niveau de la deuxième phase qui nous permet de retrouver la concentration du réactif.

La réaction chimique entre l'espèce à doser et la solution titrante doit être rapide, totale et spécifique de l'espèce à doser. Il est nécessaire de pouvoir détecter de façon précise le passage à l'équivalence à l'aide d'indicateurs colorés ou d'indicateurs de fin de réaction

astucieusement choisis ou à l'aide d'appareils de mesure. Cette détection peut se faire soit au cours du dosage, soit a posteriori (par exemple avec l'analyse d'une courbe relevée tout au long de la manipulation).

Exemple : Dosage direct de la vitamine C



Equation :

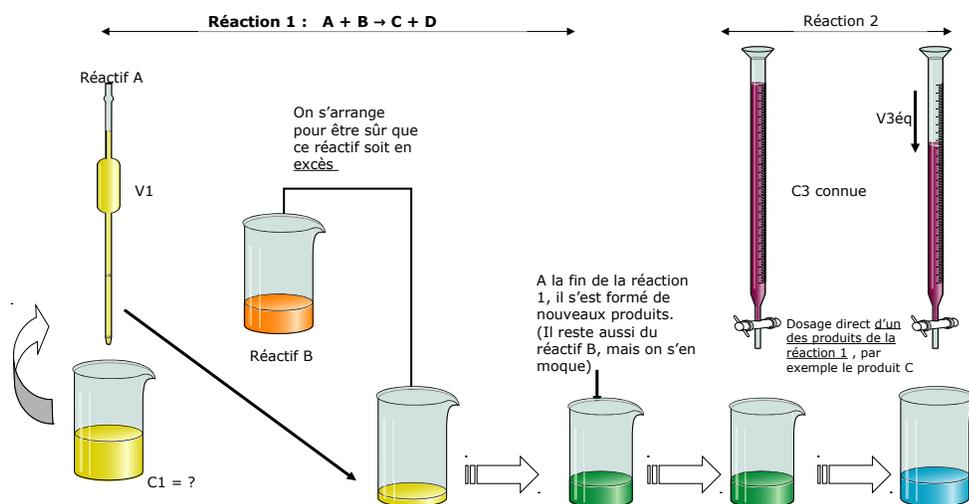


Equivalence : (incolore à bleu) : $V_E = 11,9$ mL

$$n_{\text{initiale}}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6) = n_E(\text{I}_2)$$

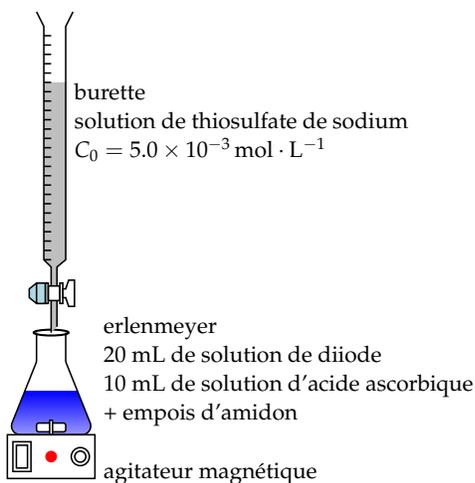
$$\text{Soit } C_1 = \frac{2,0 \times 10^{-3} \times 11,9}{10} = 2,71 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

21.3.2 Titrage indirect



Par dosage direct de la quantité de matière de C qui s'est formée au cours de la réaction 1, on peut alors remonter à la quantité de matière de A qui a réagi pour former ce produit C.

Exemple : Dosage indirect de la vitamine C



La réaction (2) s'effectue avec un excès de diiode, puis le dosage de cet excès par la réaction d'équation (1) conduit par différence à la quantité d'acide ascorbique.

Réaction (1) à l'équivalence :

$$n_{dos}(\text{I}_2) = \frac{n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}$$

avec $V_{E2} = 6,7 \text{ mL}$

$$n_{dos}(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \times 5 \times 10^{-3} \times 6,7 \times 10^{-3} = 16,75 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_{initiale}(\text{I}_2) = 2,275 \times 10^{-3} \times 20 \times 10^{-3} = 45,5 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Réaction (2) :

$$n_{initiale}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6) = n_{initiale}(\text{I}_2) - n_{dos}(\text{I}_2) = 28,75 \text{ mol}$$

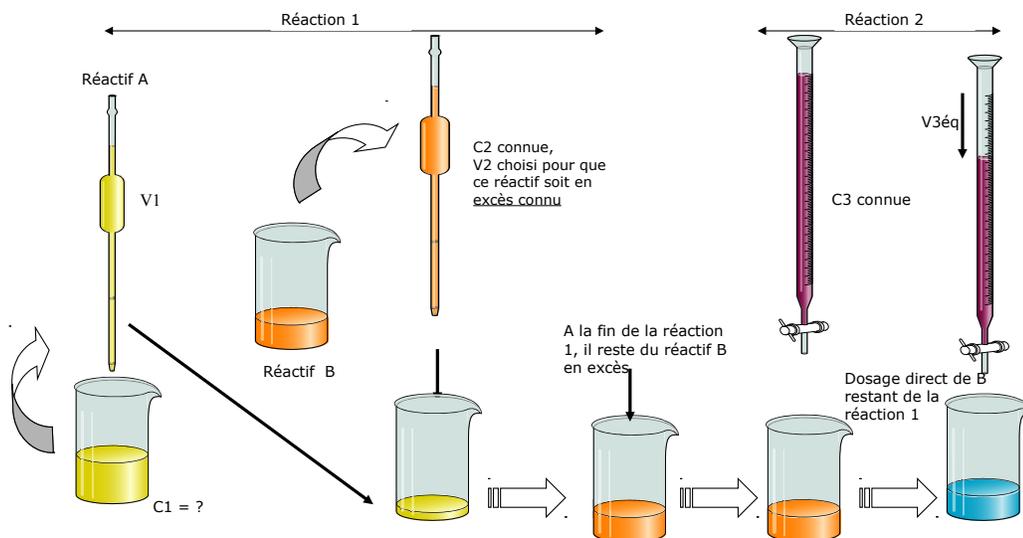
D'où $C_2 = 2,875 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Remarque : C_2 est légèrement supérieur à C_1 ce qui justifie cette méthode.

Résultats :

La masse de cachet s'obtient par $C_3 \cdot V \cdot M(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6)$ avec $M(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6) = 176,0 \text{ g.mol}^{-1}$ ce qui donne une masse de 506 mg. Nous retrouvons bien la masse de 500 mg à 1 % près.

21.3.3 Titrage en retour



Ce dosage direct permet de connaître la quantité de matière du réactif B qui est restée en excès de la réaction 1. Connaissant la quantité de matière initiale de B ajoutée au réactif A, on peut par différence calculer la quantité de matière de B restant. On en déduit alors la quantité de matière de A initiale.

21.3.4 Titrage conductimétrique

Loi de Kohlrausch : la conductivité d'une solution ionique contenant des ions X_i s'écrit :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

avec λ_i désigne la conductivité molaire ionique de l'ion.

On utilise le fait que la conductance ou conductivité évolue d'une certaine façon avant l'équivalence et d'une autre façon après. L'intersection des deux droites obtenues permet de connaître le volume versé à l'équivalence et d'en déduire grâce au tableau d'avancement la concentration inconnue.

Exemple : Titrage conductimétrique du vinaigre

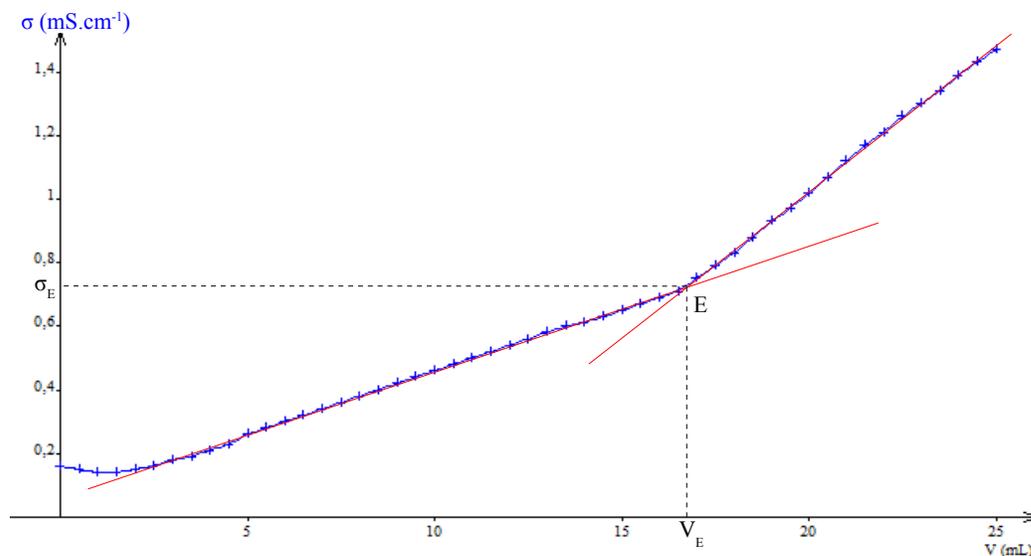
Un vinaigre est une solution d'acide éthanóique (CH_3COOH).

L'étiquette porte l'indication de son degré (indiqué en pourcentage) c'est à dire la masse d'acide éthanoïque contenue dans 100 g de vinaigre.

Le vinaigre utilisé aujourd'hui est une solution à 8° (on lit aussi 8 %).

Masse volumique : $\rho = 1020 \text{ g.L}^{-1}$. Ce produit commercial étant trop concentré, il est nécessaire de le diluer.

La solution S de vinaigre commercial a été dilué par 20, ce qui donne la solution S' .



Pour obtenir le volume à l'équivalence, on trace des portions de droite (voir graphique). L'intersection de ces droites se réalise au volume équivalent.

On a $V_E = 16,8 \text{ mL}$.

A l'équivalence ; les réactifs ont été introduit dans les proportions stoechiométriques de l'équation support du dosage :

$C_{S'}$ est la concentration du vinaigre dilué 20 fois et $V_{S'}$ le volume prélevé (10 mL). On note C_B la concentration de la soude.

Donc nous avons : $C_{S'} \times V_{S'} = C_B \times V_E$ ce qui s'écrit aussi

$$C_{S'} = \frac{C_B \times V_E}{V_{S'}} = 0,084$$

mol.L^{-1}

Le vinaigre a été dilué 20 fois donc sa concentration est $C_S = 20 \times C_{S'} = 20 \times 0,084 = 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$

Nous avons $m_{\text{NaOH}} = C_S \times V \times M_{\text{NaOH}} = 10 \text{ g}$.

D'après la définition, la masse d'acide éthanoïque comprise dans le volume précédent donne la valeur du degré de ce vinaigre. Donc le vinaigre dosé ici a degré de de 10° . L'étiquette affiche 8° .

L'erreur relative est de 25% .

21.3.5 Titrage colorimétrique

Lors d'un titrage colorimétrique, l'équivalence se repère par un changement brusque de couleur. Ce changement peut être du à la disparition d'un des réactifs titrés ou à la persistance de la couleur du réactif titrant. Le plus souvent on utilise un indicateur coloré. Les plus courants sont les indicateurs colorés de pH tel que le BBT ou l'hélianthine.

21.3.6 Titrage pH-métrique

Principe d'un titrage acido-basique

Réaliser un titrage acido-basique, c'est déterminer la concentration de l'acide ou de la base contenu(e) dans une solution, en utilisant une réaction acido-basique appelée réaction de titrage. Si la solution titrée est une solution acide, on y verse progressivement une solution titrante de base, de concentration connue.

Caractéristique d'une réaction de titrage

Pour qu'une réaction soit utilisable pour un titrage, elle doit être :

1. totale, pour que l'équivalence puisse être observée ;
2. rapide, pour après chaque volume versé de solution titrante, que l'expérimentateur n'ait pas à attendre pour faire une mesure de pH ou pour observer un changement de coloration
3. univoque, la réaction ne doit pas être perturbée par une autre réaction faisant intervenir l'un des réactifs, titrant ou titré.

Point d'équivalence sur une courbe de titrage

Lors d'un titrage d'une solution acide par une solution basique, le pH augmente lentement puis on observe un saut de pH de plusieurs unités, la courbe change de concavité, elle

possède un point d'inflexion E . Ce point d'équivalence est caractérisé par ses coordonnées pH_E et V_E .

Remarque : La dilution de l'acide ou de la base dans les mêmes proportions ne change pas le volume de base versée à l'équivalence. La dilution influe sur le saut de pH, l'amplitude du saut diminue lorsqu'on dilue.

Détermination de l'équivalence par une méthode graphique :

On trace deux tangentes à la courbe $pH = f(V)$, parallèles et placées de part et d'autre du point d'inflexion.

Puis on trace la parallèle à ces deux tangentes, équidistantes de celles-ci. titrage au point d'équivalence E , d'abscisse V_E . (Pour ce volume le coefficient directeur de la tangente passe par un maximum)

Détermination de l'équivalence par la méthode de la fonction dérivée :

On trace la courbe représentant,

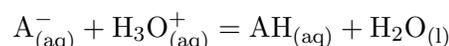
$$\frac{dpH}{dV}$$

L'extremum de la courbe correspond au volume versé à l'équivalence.

pH à l'équivalence

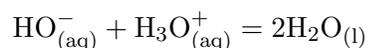
Dosage d'une solution de base faible A^- par une solution d'acide fort avec l'ion H_3O^+ :

L'équation de la réaction est :



La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces A^- et H_3O^+ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que l'acide AH et H_2O . Donc $pH < 7$.

Dosage d'une solution d'acide fort (ou base forte) par une solution de base forte (ou acide fort). L'équation de la réaction est :



La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces HO^- et H_3O^+ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que H_2O . Donc $pH = 7$.

Suivi colorimétrique d'un titrage acido-basique

Dans un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée par le changement de couleur d'un indicateur coloré ajouté dans la solution titrée. Sa zone de virage doit contenir le pH du point d'équivalence. Un indicateur coloré est un couple acido-basique, la zone de virage étant comprise en $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$.

Hélianthine	Rouge	3,1	Orange	4,4	Jaune
BBT	Jaune	6,0	Vert	7,6	Bleu
Pnéolphtaléine	Incolore	8,2	Rose pâle	10	Rose fuschia

Ex :

-Titration de l'acide chlorhydrique par la soude : BBT

-Titration de l'acide éthanóique par la soude : phénolphtaléine .

Exemple : Titration ph-métrique du Destop

Un déboucheur de canalisations (Destop) est une solution concentrée d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$. L'étiquette porte l'indication de son titre massique en pourcentage, c'est à dire la masse d'hydroxyde de sodium contenue dans 100 g de produit.

Le Destop utilisé aujourd'hui est une solution à 10 % Masse volumique : $\rho = 1200 \text{ g.L}^{-1}$. Ce produit commercial étant trop concentré, il est nécessaire de le diluer.

Nous avons la conservation de la matière et donc

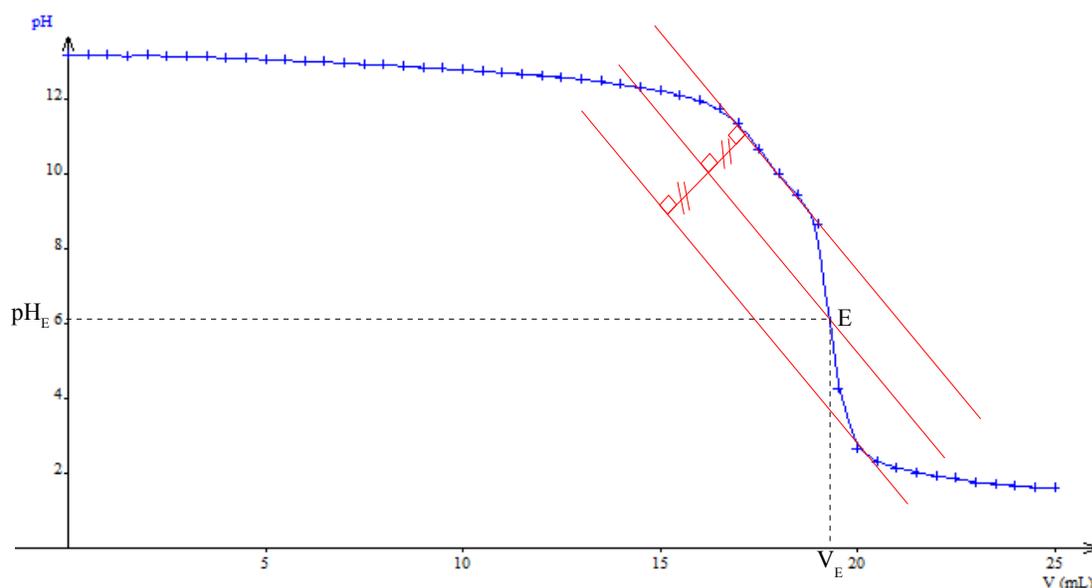
$$C_f \times V_f = C_m \times V_m$$

ce qui s'écrit aussi $\frac{C_m}{C_f} = \frac{V_f}{V_m} = 25$. Donc le volume de la solution mère à prélever est $V_m = \frac{V_f}{25} = 10,0 \text{ mL}$. Nous versons un peu de solution mère dans un bécher de 50 mL, nous prélevons 10,0 mL de solution mère avec une pipette jaugée, on introduit ce volume dans une fiole jaugée de 250,0 mL, on la complète au $\frac{3}{4}$ avec de l'eau distillée, on agite puis on complète jusqu'au trait de jauge.

Le volume versé à l'équivalence est $V_E = 19,3 \text{ mL}$. Le pH à l'équivalence est $\text{pH}_E = 6$

Nous avons la réaction :





A l'équivalence ; les réactifs ont été introduit dans les proportions stœchiométriques de l'équation support du dosage :

$C_{S'}$ est la concentration de Destop dilué 25 fois et $V_{S'}$ le volume prélevé (10 mL). On note C_a la concentration de l'acide. Donc nous avons : $C_{S'} \times V_{S'} = C_a \times V_E$ ce qui s'écrit aussi

$$C_{S'} = \frac{C_a \times V_E}{V_{S'}} = 0,19$$

mol.L⁻¹

Le destop a été dilué 25 fois donc sa concentration est $C_S = \frac{C_a V_E}{V_{S'}} = 4,8 \text{ mol.L}^{-1}$

Nous avons $\rho = \frac{m}{V}$ et donc $V = 0,0833 \text{ L}$.

Nous avons $n_{\text{NaOH}} = C_S \times V$ et donc $m_{\text{NaOH}} = C_S \times V \times M_{\text{NaOH}} = 4,8 \times 0,0833 \times 40,0 = 16 \text{ g}$

D'après la définition du titre massique, la masse d'hydroxyde de sodium comprise dans le volume précédent donne la valeur du titre du Destop.

Donc le Destop dosé ici a un titre de 16 %. L'étiquette affiche un titre de 10 %.

Il y a un certain écart non négligeable. Cette différence s'explique par la présence d'ammoniac NH_3 dans le produit. Or l'ammoniac fait partie d'un couple acido-basique et donc on le dose également, ainsi on verse plus d'acide car l'on dose la soude puis l'ammoniac.

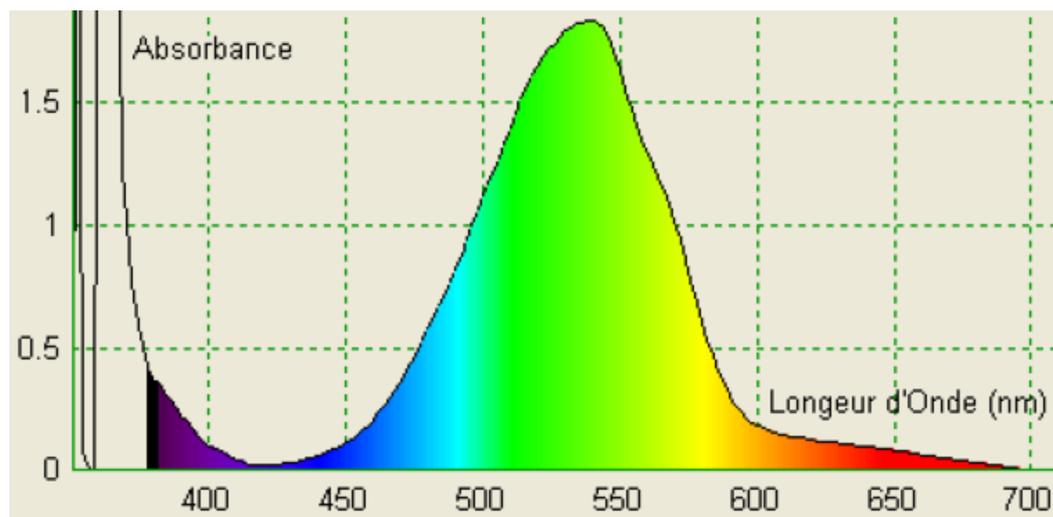
D'ailleurs cela se voit sur la courbe, on décèle une anomalie.

21.4 Spectrométrie

La spectroscopie UV-visible met en jeu des rayonnements des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. L'absorption des radiations UV-visible par un composé entraîne des transitions électroniques, c'est à dire le passage des électrons vers un niveau d'énergie plus élevée.

Un spectre UV-visible est constitué par la représentation de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. En pratique, on obtient un spectre constitué de bandes larges : chaque bande est caractérisée par la longueur d'onde λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale. Si λ_{max} appartient au domaine du visible, le composé est coloré : sa couleur est la couleur complémentaire de la radiation qu'il absorbe (couleur diamétralement opposée sur le cercle chromatique).

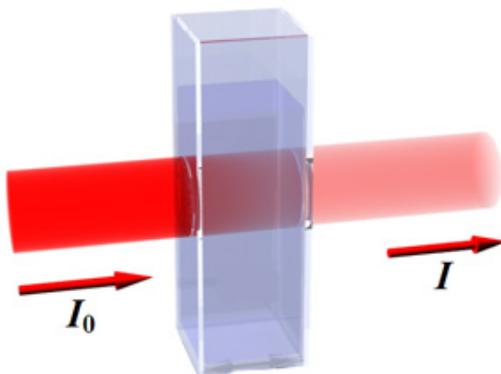
Voici la courbe d'absorbance d'une solution de permanganate de potassium



L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (I_0).

La nature du solvant, le pH de la solution, la température, les hautes concentrations électrolytiques, et la présence de substances interférentes peuvent influencer les spectres d'absorption des composés.

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à sa concentration et la distance parcouru par la lumière dans



celle-ci.

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum_i \epsilon_i l C_i$$

où

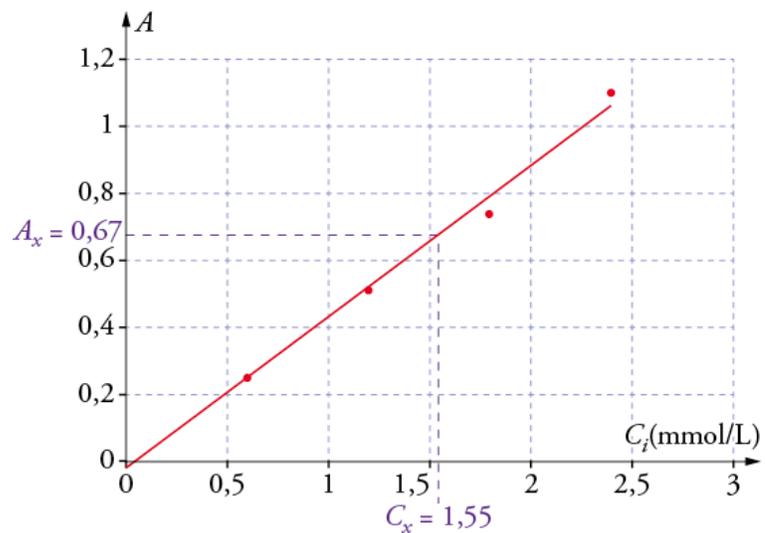
- ϵ est le coefficient d'absorption molaire. Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température. Cette constante représente une propriété moléculaire fondamentale dans un solvant donné, à une température et une pression donnée
- l est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée
- C est la concentration molaire de la solution

La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'absorption molaire est connu.

En pratique, on se limite à une espèce colorée de concentration C tel que

$$A = \epsilon l C = k C$$

Application en chimie : courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.



Leçon de chimie n° 22

Cinétique homogène



Bibliographie

- *Florilège de chimie pratique*, Daumarie, p. 71
- *100 manipulations de chimie générale et analytique*, Mesplède, p. 209
- *Physique Chimie TS*, Belin, p. 61
- *Physique Chimie TS*, Hachette, p. 233
- *Chimie PCSI*, Vuibert, p. 61
- *Chimie PCSI*, Ellipses, p. 29
- *Chimie PCSI*, Dunod, p. 211

Prérequis :

- cinétique formelle, loi d'Arrhenius
- conductimétrie
- avancement d'une réaction

Objectifs :

Etudier la cinétique chimique par des méthodes expérimentales et expliquer une loi de vitesse expérimentale par des processus microscopiques.

La cinétique est l'étude des vitesses des réactions. On peut classer les réactions selon leur cinétique :

- réactions rapides (acide/base) : évolution instantanée (par rapport au système de mesure).
- réactions lentes : évolution sur quelques heures.
- réactions infiniment lentes : pas d'évolution appréciable du système sur plusieurs jours.

Cinétique homogène : étude de la vitesse des réactions pour les systèmes constitués d'une seule phase.

22.1 Etude expérimentale

On étudie la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle par conductimétrie.



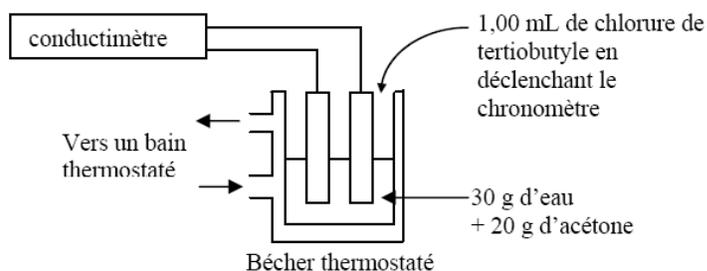
22.1.1 Dispositif et protocole expérimental

- On étalonne le conductimètre avec une solution de KCl à 0,10 mol/L.
- On introduit 30 mL d'eau distillée et 25 mL d'acétone dans un bécher thermostaté à 40°C environ ou à température ambiante.
- On attend l'équilibre thermique.
- On plonge la cellule du conductimètre et on met sous agitation. On relève la valeur de la conductance.
- On ajoute 1 ou 0,5 mL de chlorure de tertiobutyle tout en déclenchant le chronomètre.
- On relève la conductance de la solution toute les minutes pendant 30 minutes.

Dispositif :

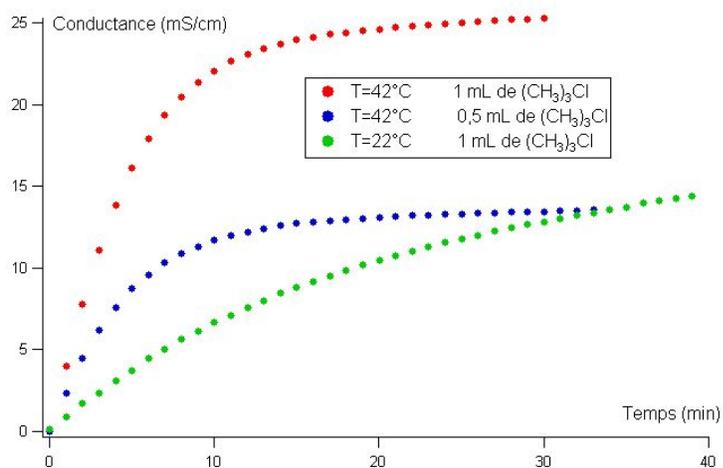
Matériel :

- acétone
- chlorure de tertiobutyle
- eau distillée
- béchers
- éprouvette graduée de 50 mL



- micropipette de 1000 microlitres + embouts
- 1 ou 2 bains thermostatés
- 1 ou 2 béchers thermostatés
- 2 conductimètres CDM210 avec leur cellule
- 2 chronomètres
- ordinateur avec graph 2D relié au conductimètre
- 1 thermomètre

On trace σ en fonction du temps : pour différentes températures et concentrations de chlorure de tertiobutyle.



On remarque que plus la concentration en chlorure de tertiobutyle augmente, plus la vitesse de la réaction est élevée. Plus la température augmente, plus la vitesse de la réaction est élevée. La réaction tend vers un palier du fait de la diminution en réactifs.

La courbe verte doit tendre vers la même valeur que la courbe rouge pour un temps infini.

22.1.2 Détermination de l'ordre de la réaction

Le tableau d'avancement de la réaction donne :

On fait l'hypothèse que la réaction est d'ordre 1 par rapport au chlorure de tertiobutyle. On cherchera à voir si les données expérimentales confirment ou infirment cette hypothèse.

Si la réaction est d'ordre 1 :

$$v = k [\text{tBuCl}] = \frac{dx}{dt} = k(c_0 - x)$$

$$\frac{dx}{c_0 - x} = k dt$$

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - x} = kt$$

La conductivité de la solution à un instant t est donnée par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_{(H^+)}x + \lambda_{(Cl^-)}x$$

Or $\sigma(t = 0) = \sigma_0$ et $\sigma_\infty = \sigma_0 + \lambda_{(H^+)}c_0 + \lambda_{(Cl^-)}c_0$

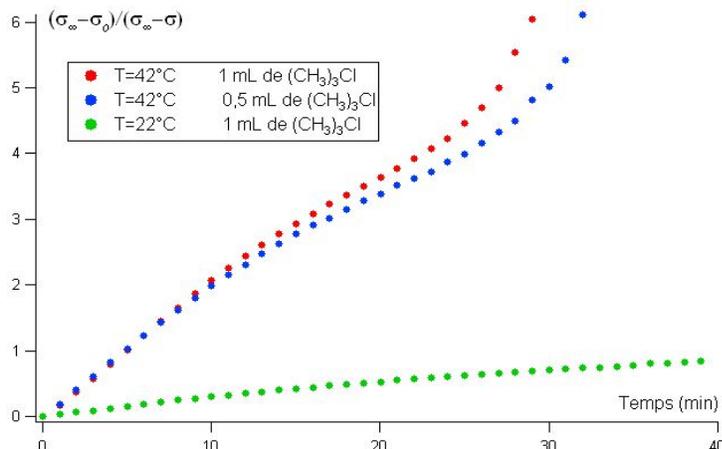
Donc

$$c_0 - x = c_0 \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty - \sigma_0}$$

On en déduit :

$$\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty - \sigma_0} = kt$$

Comparons cette loi de vitesse avec l'expérience : on trace $\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty - \sigma_0}$ en fonction du temps.



On obtient bien des droites. L'hypothèse de départ est donc vérifiée : la réaction est d'ordre 1 par rapport au chlorure de tertio-butyle et le coefficient de la droite est la constante de vitesse k .

On remarque que la pente de la droite dépend de la température :

$$k = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ pour } T = 42 \text{ °C. } k = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ pour } T = 22 \text{ °C.}$$

On retrouve l'évolution de k avec la température prévue par la loi d'Arrhenius. On va chercher à comprendre ce qu'il se passe au niveau microscopique. L'équation de réaction ne traduit pas en général ce qui se passe au niveau moléculaire (exemple en oxydoréduction). Ici par exemple l'ordre global de la réaction est 1, il n'est pas égal à la molécularité de l'équation de réaction... pourquoi ?

22.2 Mécanismes réactionnels

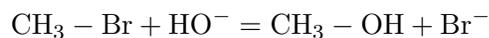
22.2.1 Processus élémentaire

Définitions et propriétés

Définition : Une réaction est dite élémentaire lorsque son équation de réaction traduit une réalité moléculaire : elle indique exactement ce qui se passe, en une seule étape, à l'échelle moléculaire. (Le plus souvent, il s'agit d'une rupture et/ou formation d'une liaison).

La molécularité d'un processus élémentaire est le nombre de particules entrant en collision. Elle vaut en général 1, 2 et plus rarement 3.

Ex : substitution nucléophile bimoléculaire (= molécularité 2)

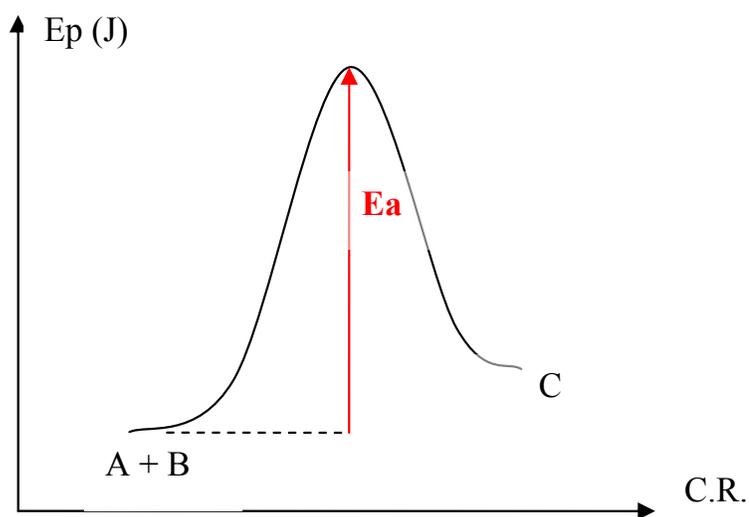


Loi de Van't Hoff : Dans une réaction élémentaire, les ordres partiels dans la loi de vitesse de la réaction sont égaux aux coefficients stoechiométriques. L'ordre global de la réaction est donc égal à la molécularité.

$$\text{Si } aA + bB = \text{produits alors } v = k[A]^a[B]^b$$

$$\text{Ex : } v = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{HO}^-]$$

Chemin réactionnel : $A + B = C$



Description :

E_p : énergie potentielle

CR : coordonnées de réaction (distance entre réactifs, distance entre les produits,...)

Etat de transition : état d' E_p maximale

Energie (potentielle) d'activation : différence d'énergie entre l'état initial et l'état de transition.

Notion de chocs efficaces

La réaction élémentaire se produit si les réactifs ont l'énergie suffisante pour passer la barrière énergétique (énergie cinétique $> E_a$) : on dit que le choc est efficace.

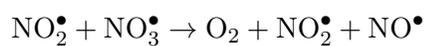
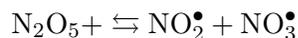
- Plus l'énergie d'activation sera faible, plus la probabilité que les réactifs aient une énergie cinétique $> E_a$ augmente, plus le choc efficace aura une probabilité élevée.
- Plus la température est élevée, plus l'énergie d'agitation thermique des réactifs augmente et plus la proportion de chocs efficaces augmente. La constante de vitesse suit donc la loi d'Arrhenius ($\exp(-E_a/RT)$).
- Plus la concentration en réactifs augmente, plus la fréquence des chocs (efficaces) augmente, et plus la vitesse de la réaction augmente.

On retrouve la loi de Van't Hoff.

22.2.2 Réaction complexe

Définition : une réaction complexe se déroule comme une succession d'actes élémentaires, appelé mécanisme réactionnel.

Ex : Décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5

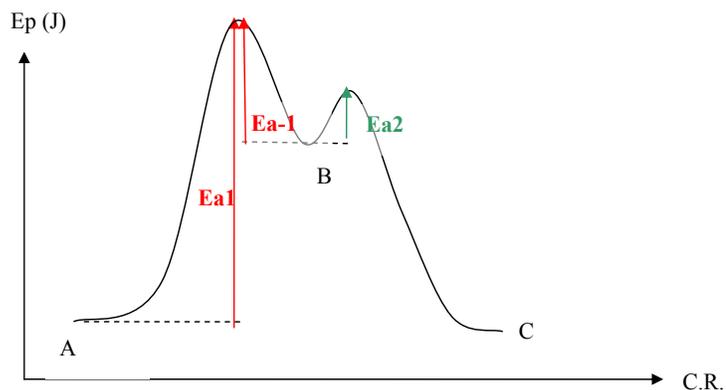


Les intermédiaires réactionnels sont des espèces présentes au cours de la réaction, ni réactifs ni produits donc ils n'apparaissent pas dans l'équation de réaction.

Ex : radicaux, carbocations, ...

Ex : NO_3 , NO : ce sont des radicaux.

Chemin réactionnel : équation de réaction $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$: B est un intermédiaire réactionnel.



Description : E_p , C.R., 2 états de transition, 1 intermédiaire réactionnel B, description des différentes énergies d'activation.

Un intermédiaire réactionnel est une entité réactive et isolable dans le milieu réactionnel car il correspond à un minimum d'énergie potentielle.

Exemple de mécanisme réactionnel :

$A \rightarrow B \rightarrow C$: mécanisme de la réaction $A \rightarrow C$. B est l'intermédiaire réactionnel.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]$$

Donc

$$[A] = [A_0] \exp(-k_1 t)$$

On a donc :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B]$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) + \exp(-k_2 t)]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 [B]$$

$$[C] = [A]_0 \left[1 + \frac{k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right]$$

1) $k_1 \gg k_2$:

$$[B] \approx [A]_0 \exp(-k_2 t)$$

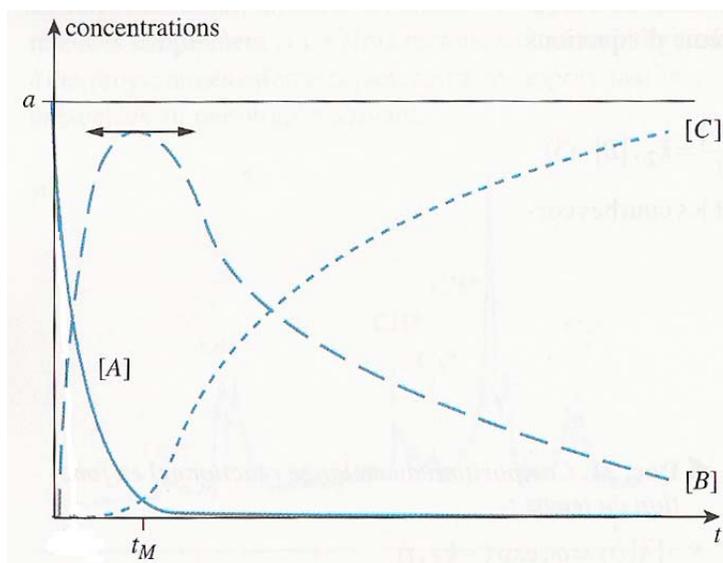
$$[C] = [A]_0 [1 - \exp(-k_2 t)]$$

Donc

$$v = \frac{d[C]}{dt} = [A]_0 k_2 \exp(-k_2 t)$$

La vitesse de la réaction ne dépend que de la constante cinétique k_2 . C'est donc la réaction élémentaire de plus faible constante de vitesse qui impose la cinétique de la réaction.

On dit que l'étape 2 ($B \rightarrow C$) est l'étape cinétiquement limitante.



2) $k_1 \ll k_2$:

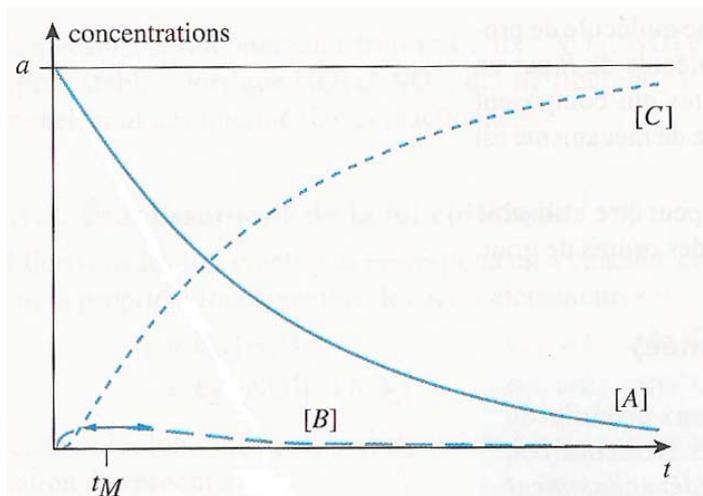
$[B] \ll [A]$: quantité de B négligeable.

$[B] \approx \text{cte}$: sauf en début de réaction, c'est la période d'induction.

L'intermédiaire réactionnel reste alors en quantité très faible mais constante : c'est l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) ou principe de Bodenstein.

Il s'applique :

- à des intermédiaires réactionnels I.
- dont la réactivité est très grande.
- après une période d'induction.
- il se traduit par : $d[B]/dt \approx 0$.



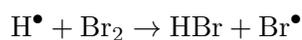
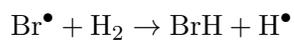
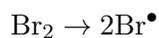
22.2.3 Types de mécanismes réactionnels

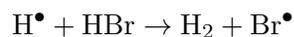
Séquence ouverte (par stades) : Les intermédiaires réactionnels créés disparaissent au cours d'actes élémentaires ultérieurs et ne sont pas régénérés par la suite.

Ex : décomposition de N_2O_5

Séquence fermée (en chaîne) : Les intermédiaires réactionnels sont régénérés au cours de l'étape de propagation.

Ex : synthèse de HBr : $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$





Intermédiaires réactionnels : H^\bullet et Br^\bullet .

(1) étape d'initiation

(2, 3, 4) étapes de propagation

(5) étape de terminaison ou rupture

22.2.4 Mécanisme de la réaction de solvolyse

L'équation de réaction est :



Pour le mécanisme de la réaction, Il s'agit d'un mécanisme de substitution nucléophile monomoléculaire.

Si on suppose $k_2 \gg k_1$ (I.R. très réactif), on peut appliquer l'AEQS à l'IR et c'est la 1ère étape qui sera cinétiquement limitante.

L'AEQS donne :

$$\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{C}^\oplus]}{dt} = 0 = k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{Cl}] - k_{-1} [(\text{CH}_3)_3\text{C}^\oplus] [\text{Cl}^-] - k_2 [(\text{CH}_3)_3\text{C}^\oplus] [\text{H}_2\text{O}]$$

Et on en déduit la loi de vitesse :

On remarque que la réaction n'admet pas d'ordre a priori.

Néanmoins, la réaction admet en ordre dans 2 cas :

- en tout début de réaction, quand la concentration en $[\text{Cl}^-]$ est négligeable.

$$v = k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$$

- si on a $k_{-1}[\text{Cl}^-] \ll k_2[\text{H}_2\text{O}]$, on a aussi $v = k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$.

Dans nos conditions expérimentales, on mis un excès de H_2O . On peut donc supposer à tout instant : $k_{-1}[\text{Cl}^-] \ll k_2[\text{H}_2\text{O}]$.

Et on retrouve une loi de vitesse : $v = k_1[(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$.

On retrouve ce que l'on avait obtenu expérimentalement : une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au chlorure de tertiobutyle et une constante de vitesse k_1 qui obéit à la loi d'Arrhenius.

Conclusion :

- Etudier une cinétique d'une réaction de façon expérimentale.
- Comprendre la réalité microscopique de la réaction.
- Intérêt des mécanismes réactionnels : contrôler la vitesse de la réaction.
- Cinétique : intérêt en astrophysique (nuages interstellaires, formation des étoiles, formation des molécules du vivant).

Leçon de chimie n° 23

Evolution et équilibre chimique



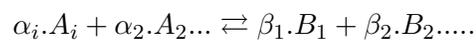
Bibliographie

- *H-prépa chimie 2ème année PC**, Duruphty, Hachette
- *Chimie 2ème année PC**, Grécias, Tec et Doc

23.1 Affinité chimique

23.1.1 Variation de l'enthalpie libre au cours d'une réaction monobare et monotherme

Considérons le système suivant :



On obtient :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

D'où ici, considérant que cette réaction est monobare et monotherme :

$$dG = \left[\sum_j \beta_j \cdot \mu_{B_j} - \sum_i \alpha_i \mu_{A_i} \right] \cdot d\xi$$

Avec $d\xi$ l'avancement.

23.1.2 Définition

On définit l'affinité chimique, notée A , défini dans le cas d'une transformation monotherme et monobare de la façon suivante :

$$dG = -A \cdot d\xi$$

L'unité de A est le Joules.moles⁻¹.

En considérant l'énergie interne et sa relation avec l'enthalpie libre, on considérant que les seules forces sont des forces de pression, on obtient :

$$\frac{A \cdot d\xi}{T} > 0 = \text{Entropie créée}$$

On en déduit donc que A et $d\xi$ sont toujours de même signe.

Prévision de l'évolution de la réaction

Considérons une transformation monobare, monotherme, donc les seules forces sont des forces de pressions. Nous avons le principe d'évolution suivant :

$$\Delta G \leq 0$$

L'enthalpie libre évolue toujours vers un minimum.

Si la réaction est quantitative, la fonction $G = f(\xi)$ est décroissante jusqu'à atteindre son minimum pour ξ_{max} .

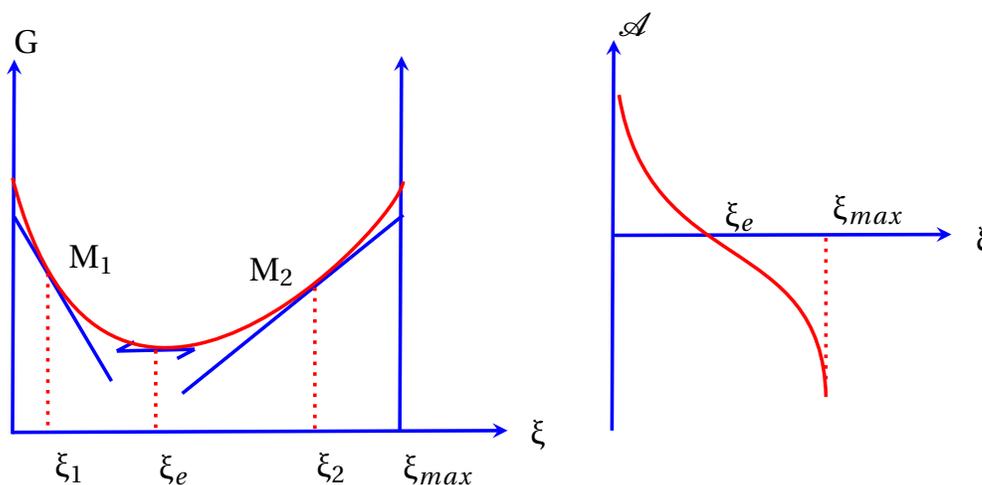
Si la réaction admet un état d'équilibre, la fonction décroissant jusqu'à un maximum, pour le ξ_{eq} et croît jusqu'à ξ_{max} .

Nous avons donc un principe d'évolution à l'aide de l'affinité chimique :

- Si $A > 0$, alors $d\xi > 0$, la réaction se produit donc dans le sens direct
- Si $A < 0$, alors $d\xi < 0$, la réaction se produit donc dans le sens indirect

Représentation graphique :

- la fonction G passe par un minimum lorsque $\xi = \xi_e$
- en M_1 , pour $\xi < \xi_e$ alors $A > 0$
- en M_2 , pour $\xi > \xi_e$ alors $A < 0$
- la courbe $A = f(\xi)$ se déduit à partir de $G = f(\xi)$



23.1.3 Expression de A

L'expression de l'affinité de A est :

$$A = \sum_i \alpha_i \cdot \mu_{A_i} - \sum_j \beta_j \cdot \mu_{B_j}$$

En considérant des solutions idéales et des gaz parfaits, on obtient, en partant de l'expression des potentiels, et sachant que :

$$G = \sum_i n_i \cdot \mu_i$$

On obtient :

$$A = -\Delta_r G(T, P) - RT \ln(Q)$$

Avec Q le quotient de réaction, défini par :

$$Q = \frac{\prod_j a_{B_j}^{\beta_j}}{\prod_i a_{A_i}^{\alpha_i}}$$

Ce quotient est défini $\forall \xi$.

23.1.4 Relation de Gulberg et Waage

Condition d'équilibre

A l'équilibre, on a :

$$A = 0$$

On obtient donc que :

$$\ln(Q) = \frac{-\Delta_r G(T, P)}{R.T}$$

Si on fixe la pression et la température, le quotient de réaction est totalement défini à l'équilibre. On le note $K(T)$.

D'ou à l'équilibre :

$$Q = K(T) = e^{-\frac{\Delta_r G(T, P)}{R.T}}$$

D'où

$$K(T) = \left(\frac{\prod_j a_{B_j}^{\beta_j}}{\prod_i a_{A_i}^{\alpha_i}} \right)_{eq}$$

23.2 Déplacement de l'équilibre

23.2.1 Influence d'une variation de température

Loi de Van't Hoff

Nous avons par définition :

$$A = -\Delta_r G(T, P) - R.T. \ln(Q)$$

Soit T_1 la température d'équilibre. On a donc :

$$\ln(Q) = \frac{-\Delta_r G(T, P)}{R.T}$$

On introduit une petite variation de température :

$$T = T_1 + \nu, \quad \nu \ll T_1$$

D'après la relation de Gibbs-Helmholtz, qui dit que :

$$\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} = \frac{-H}{T^2}$$

On obtient que :

$$\frac{\partial \ln(K)}{\partial T} = \frac{\Delta_r H}{R.T^2}$$

Ceci constitue la loi de Van't Hoff.

Donc, si $\Delta_r H > 0$, $A > 0$, la réaction a lieu dans le sens direct.

Principe de modération

Si on élève la température, l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction endothermique, qui consomme de l'énergie.

En d'autre terme, si on apporte de l'énergie à un système, celui-ci réagit en s'opposant à cette énergie en quelque sorte, en consommant une partie de cette énergie.

Etude quantitative :

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i = -\Delta_r G - RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = -\Delta_r G - RT \ln Q$$

$$\frac{A}{T} = -\frac{\Delta_r G}{T} - R \ln Q$$

Q ne dépend pas de T , mais seulement de P et de sa composition.

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{A}{T} \right] = -\frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta_r G}{T} \right] = \frac{\Delta_r H}{T^2}$$

$$\frac{1}{T} \frac{dA}{dT} - \frac{A}{T^2} = \frac{\Delta_r H}{T^2}$$

Comme nous sommes partis d'un état d'équilibre ($A = 0$) : $A(T + dT) = A(T) + dA$

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

D'après le critère de déplacement $dA \cdot d\xi \geq 0$

$$\Delta_r H \cdot dT \cdot d\xi \geq 0$$

$$dT > 0 \text{ alors } \begin{cases} \Delta_r H \cdot dT > 0, d\xi > 0 : \text{sens direct} \\ \Delta_r H \cdot dT > 0, d\xi < 0 : \text{sens indirect} \end{cases}$$

Conclusion :

L'augmentation de la température ($dT > 0$) entraîne l'évolution de la réaction dans le sens endothermique $\Delta_r H > 0$.

23.2.2 Influence d'une variation de pression

Une élévation de pression déplace l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre mole. Ceci constitue encore un principe de modération.

Etude quantitative :

Considérons un équilibre homogène gazeux.

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} = x_i \frac{P}{P^0} = \frac{n_i}{n} \frac{P}{P^0}$$

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{n} \frac{P}{P^0} \right)^{\nu_i}$$

$$A = A^0 - RT \ln \prod_i \left(\frac{n_i}{n} \frac{P}{P^0} \right)^{\nu_i} = A^0 - RT \ln P^{\sum \nu_i} - RT \prod_i \left(\frac{n_i}{n P^0} \right)$$

En augmentant la pression P à température et composition fixées $dA = -RT \Delta_r n \frac{dP}{P}$

Le critère du sens du déplacement d'équilibre : $dA \cdot d\xi \geq 0$ entraîne $\Delta_r n \cdot dP \cdot d\xi \leq 0$

$$dP > 0 \text{ alors } \begin{cases} \Delta_r n > 0, d\xi < 0 : \text{ sens indirect} \\ \Delta_r n < 0, d\xi > 0 : \text{ sens direct} \end{cases}$$

23.2.3 Influence de l'ajout d'un constituant**A volume constant**

A température constante et à volume constant, l'ajout d'un réactif déplace l'équilibre de la réaction dans le sens de la consommation du réactif

A pression constant, gaz inerte

A pression constante, l'ajout d'un gaz inerte déplace l'équilibre quand le sens qui augmente le nombre de mole de gaz.

A pression constant, ajout d'un réactif

Si on ajoute un réactif à pression constante, il y a plusieurs cas de figure :

- L'équilibre peut se déplacer dans le sens de la consommation des réactifs
- Mais il peut aussi se déplacer dans le sens de la production des réactifs, dans le sens indirect donc.

Diagramme potentiel-pH (construction exclue)



Bibliographie

- *Chimie tout-en-un PCSI*, Fosset, Dunod
- *Chimie PCSI*, Schott, de Boeck
- *Chimie PCSI*, Grécias, Tec et Doc
- *Chimie PCSI*, Almeras, Vuibert
- *Chimie PCSI*, Hauchecorne, Ellipses

Introduction :

Nous avons vu que l'oxydant Ox d'un couple Ox/Red est d'autant plus fort que le potentiel du couple est élevé. Or, ce potentiel dépend des activités de Ox et Red, mais également dans le cas général, du pH. Ainsi, le potentiel rédox standard du couple correspond à la valeur de E quand toutes les activités sont égales à un, et en particulier quand $\text{pH}=0$ et ne permet donc de faire des prévisions qu'à $\text{pH} = 0$.

L'étude des réactions électrochimiques en solution diluée correspond rarement à cette situation ; on doit donc étudier les variations de E en fonction du pH. On le fait pour des valeurs des activités de l'oxydant et du réducteur conventionnellement fixées.

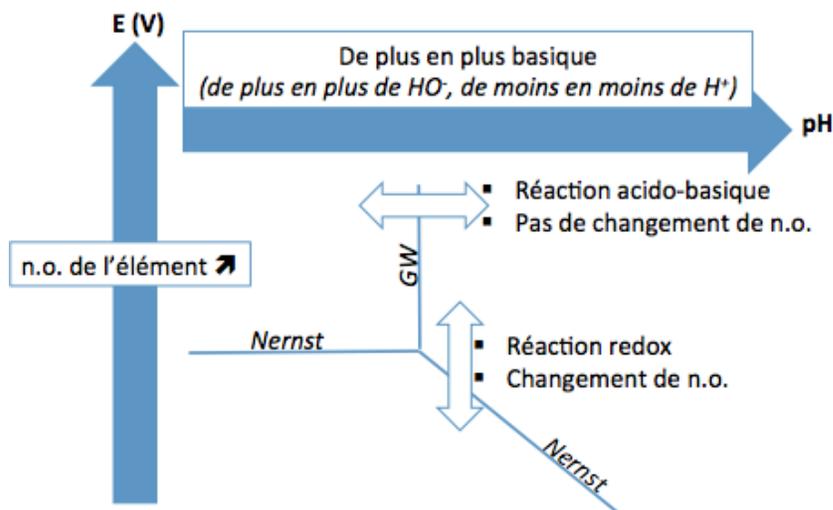
En outre, nous avons vu précédemment comment utiliser les diagrammes de prédominance. On se propose ici d'étendre les diagrammes de prédominance au cas où il existe deux

variables de contrôle. Ainsi, on appelle diagramme E-pH d'un élément un diagramme qui indique, selon le potentiel et le pH du milieu, quelle est la forme stable de l'élément. Ils sont également appelés diagrammes de Pourbaix, du nom du chimiste belge (Marcel Pourbaix, 1904-1998) qui les a inventés.

24.1 Lecture et interprétation générale des diagrammes E-pH

Un élément chimique existe en général sous différentes formes. L'objectif est de définir les domaines de prédominance ou d'existence de ces différentes espèces. Ainsi, on peut construire pour cela un diagramme, appelé diagramme potentiel-pH de l'élément, dans un plan (pH,E), constitué de segments de droite correspondant aux graphes $E = f(\text{pH})$ des divers couples Ox/Red formés par les différentes espèces et éventuellement des segments $\text{pH} = \text{cst}$ séparant deux espèces formant un couple acide base ou limitant le domaine d'existence d'un précipité solide.

Le graphe $E = f(\text{pH})$ pour un couple Red/Ox donné, se trace à partir de la formule de Nernst, mais on doit fixer des conventions puisque E dépend aussi des activités de l'oxydant et du réducteur.



Un diagramme potentiel-pH prend en compte, à une température donnée, diverses espèces ayant toutes en commun un même élément.

Elles peuvent correspondre à différents états d'oxydation de l'élément considéré. Dans ce cas, elles sont reliées par des $1/2$ équations d'oxydo-réduction.

Elles peuvent correspondre au même état d'oxydation de l'élément. Dans ce cas, on peut envisager des bilans acido-basiques, de précipitation ou de complexation qui les relient.

Les espèces peuvent être dissoutes, gazeuses ou solides.

Définition : Un diagramme potentiel-pH permet de préciser, dans le plan (pH, E), les domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces correspondant aux différents états d'oxydation de l'élément considéré.

L'utilisation est basée sur la règle du "gamma" : un oxydant peut oxyder tout réducteur dont la droite d'équilibre se trouve au-dessous de la sienne.

La constante de réaction sera d'autant plus grande que les droites sont éloignées.

Remarque : si les droites sont proches, la règle doit être appliquée avec prudence : en toute rigueur c'est l'affinité qui permet de trancher quant au sens de déplacement d'une réaction.

Autre critère : deux espèces ne peuvent coexister que si leurs domaines de prédominance présentent une partie commune.

Pour une frontière correspondant à un couple rédox donné, l'espèce stable au-dessus de la frontière est l'oxydant du couple ; l'espèce stable au-dessous de la frontière est le réducteur du couple.

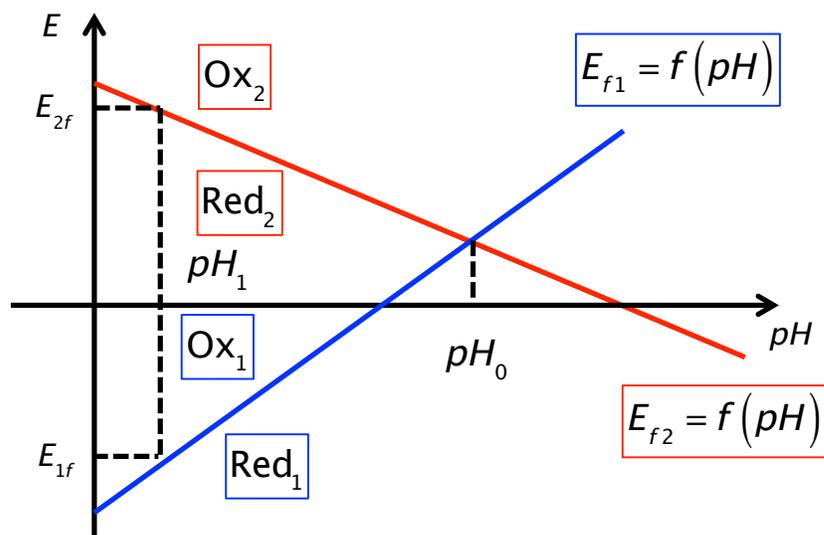
Quand on parlera à la fois des domaines de prédominances (pour les espèces en solution) et des domaines d'existence (pour les espèces solides ou liquides), on utilisera le terme "domaine de stabilité".

Par ailleurs, dans un système réactionnel à l'équilibre, tous les couples rédox présents ont le même potentiel. Par conséquent, deux espèces appartenant à des couples rédox différents ne peuvent coexister que s'il existe des valeurs de pH telles que leur potentiel a la même valeur (c'est-à-dire si leurs domaines de prédominance ou d'existence ont une partie commune).

Dans le cas contraire, les deux espèces ne peuvent pas coexister et réagissent l'une sur l'autre lorsqu'elles sont mises en présence. L'oxydant sera l'espèce dont le domaine de prédominance est le plus haut dans le diagramme, le réducteur est celle dont le domaine est le plus bas.

En superposant les diagrammes, on peut prévoir les espèces compatibles, et celles qui vont réagir ensemble de manière quantitative.

Lorsque deux espèces ayant leurs domaines de prédominance disjoints à un pH donné sont mises en présence, il se produit une réaction en faveur de leur disparition. Deux espèces ne peuvent être compatibles entre elles que si leurs domaines de prédominance (ou d'existence) sont contigus.



Etudions le cas d'un métal en présence d'eau :

Pour ce métal, on appelle :

- zone de stabilité la zone où il existe ;
- zone de corrosion : zone où il n'existe pas mais où un ion ou un complexe dissous dans l'eau prédomine
- zone de passivité : zone où il n'existe pas mais où prédomine un précipité (ce dernier forme une couche de protection autour du métal, ce qui le passive vis-à-vis de l'oxydation par l'eau).

Propriété : stabilité des espèces dans l'eau

Pour qu'une espèce soit stable dans l'eau, il faut que son domaine de prédominance ait une partie commune avec le domaine de l'eau.

S'il est seulement dans la zone de prédominance de O_2 , il y aura oxydation de l'eau en O_2 et réduction de l'espèce en une espèce stable dans l'eau.

S'il est seulement dans la zone de prédominance de H_2 , il y aura réduction de l'eau en H_2 et oxydation de l'espèce en une autre espèce stable dans l'eau.

Cas d'une dismutation :

Les ampholytes redox sont des espèces qui sont à la fois :

- Oxydant dans un couple A/R (domaine de stabilité au-dessus d'une frontière)

- Réducteur dans un autre couple O/A (domaine de stabilité en-dessous d'une frontière).

Deux cas peuvent se présenter :

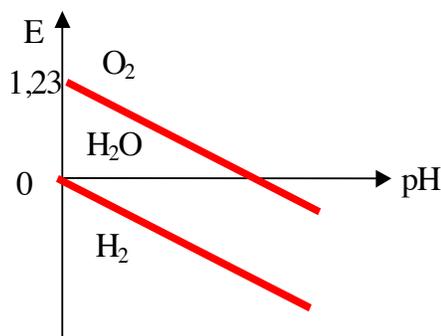
Les deux domaines de l'ampholyte ont une intersection non vide ;

- Les deux domaines de l'ampholyte sont disjoints.

- Dès qu'un domaine de stabilité présente une extrémité "en coin", cela signifie que l'espèce se dismute au-delà de ce coin. L'espèce est instable au-delà du coin.

24.2 Diagramme E-pH de l'eau

L'eau H_2O étant le solvant, il est nécessaire de connaître son domaine de stabilité thermodynamique. La molécule H_2O est amphotère, i.e. elle peut se comporter soit comme un réducteur, soit comme un oxydant.



On déduit que thermodynamiquement :

- L'eau est stable entre les deux droites tracées.
- L'eau est réduite en H_2 au dessous de la droite d'équation $-0,06\text{pH}$
- L'eau est oxydée en O_2 au dessus de la droite d'équation $1,23 - 0,06\text{pH}$

La largeur du domaine de stabilité de l'eau est relativement importante : 1,23 V.

L'expérience montre que la largeur observée en pratique est supérieure, elle est de l'ordre de 2 V ; la raison est d'ordre cinétique : la réaction d'oxydation de l'eau est très lente à température ordinaire et il faut un potentiel nettement supérieur au potentiel frontière pour la rendre rapide ; de même la réaction de réduction de l'eau peut être lente et il faut souvent un potentiel nettement inférieur au potentiel frontière (jusqu'à - 0,25 V) pour la rendre rapide.

Entre les deux droites, l'eau ne peut être ni réduite ni oxydée : ce domaine est donc le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

La largeur de ce domaine est indépendante du pH (car les deux droites sont parallèles) mais dépend de la pression de travail choisie.

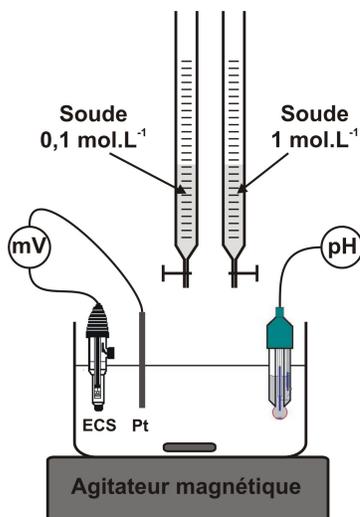
Expérimentalement, on constate que le domaine d'utilisation pratique de l'eau est plus large car la réaction de réduction de l'eau et celle de son oxydation sont très lentes. Par exemple, on peut utiliser des solutions d'ions MnO_4^- ($E^\circ = 1,51 \text{ V}$), de l'eau de chlore ($E^\circ = 1,40 \text{ V}$) ou de l'eau oxygénée ($E^\circ = 1,77 \text{ V}$) mais elles peuvent être rendue plus instables par chauffage ou utilisation d'un catalyseur.

Les oxydants très forts ne peuvent pas exister dans l'eau : ils l'oxydent. Par exemple le difluor F_2 ($E^\circ = 2,87 \text{ V}$) oxyde l'eau pour donner l'acide fluorhydrique HF et O_2 .

Les réducteurs très forts ne peuvent pas exister dans l'eau : ils la réduisent. Par exemple le sodium Na ($E^\circ = -2,71 \text{ V}$) réduit l'eau pour donner l'hydroxyde de sodium Na^+ , OH^- et H_2 .

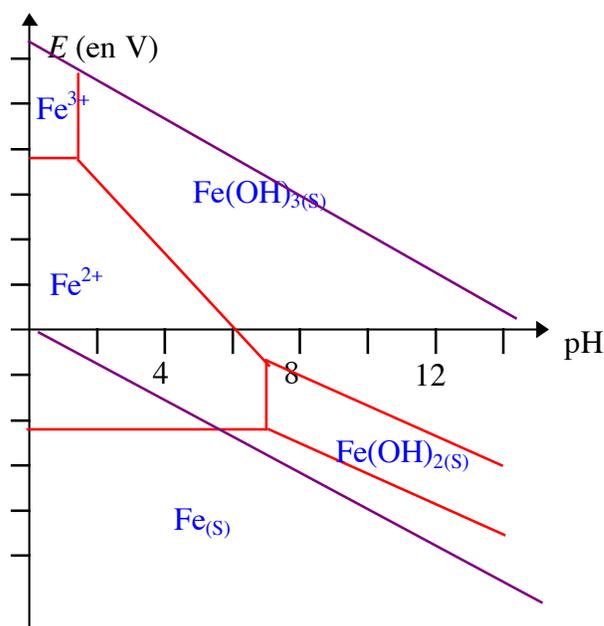
24.3 Diagramme E-pH du fer

Matériel :



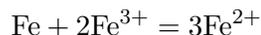
- pH-mètre, sonde à pH, solutions tampons,
- une électrode de platine, une électrode au calomel saturé,

- un millivoltmètre,
- un agitateur magnétique, un barreau aimanté,
- un bécher de 600 mL, une éprouvette graduée, deux burettes graduées, pipettes, de l'eau distillée,
- une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de sel de Mohr $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$,
- une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- une solution à 1 mol.L^{-1} d'acide sulfurique H_2SO_4 ,
- une solution à 1 mol.L^{-1} de soude NaOH ,
- une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de iodure de potassium KI .



a) Stabilité des différentes espèces du fer :

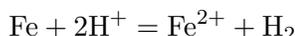
- L'ion Fe^{3+} ne peut exister qu'en milieu très acide ; pour cette raison les solutions ferriques sont toujours très acides.
- Les solutions ferreuses doivent également avoir un pH acide.
- Le fer II a un domaine de stabilité à tout pH ; il ne se dismute jamais.
- Le fer au degrés III et 0 n'ont pas de domaine commun : si l'on met en présence des ions Fe^{3+} et du $\text{Fe}(\text{s})$ (sous forme de limaille) il se produit la réaction :



- Le fer aux degrés II et III est stable dans l'eau à tout pH.

b) Stabilité dans l'eau :

- Le fer métallique est oxydé en milieu acide selon le bilan :



- En présence de dioxygène, seul le fer III est stable. Pour cette raison les solutions de fer II utilisées au labo doivent être fraîches car elles s'oxydent progressivement en fer III au contact de l'air.

Dans le diagramme du fer, chaque espèce possède un domaine d'existence ou de prédominance disjoint de celui des autres. Il n'y a donc pas de dismutation.

Quel que soit le pH, les espèces correspondant à l'état +III n'ont pas de frontière commune avec celle correspondant à l'état 0 (c'est-à-dire Fe). Si on les met en présence, il y a donc évolution du système suivant le bilan général $2\text{Fe(III)} + \text{Fe(0)} = 3\text{Fe(II)}$.

On peut superposer les diagrammes du fer et de l'eau. On peut conclure que :

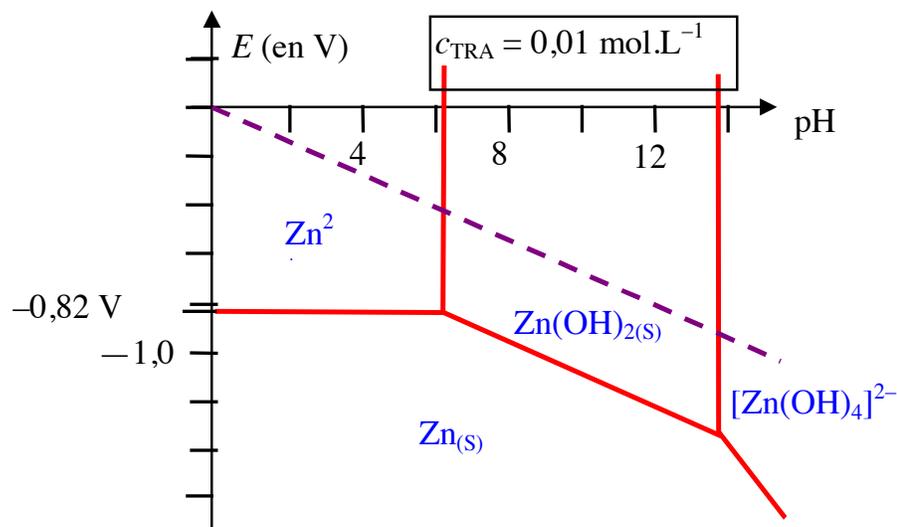
- dans l'eau désoxygénée, Fe^{2+} et Fe^{3+} ne sont pas oxydés (absence d'oxygène) mais Fe l'est par H_2O , surtout à pH faible. Il se forme Fe^{2+} et H_2 .

- dans l'eau aérée, l'oxygène oxyde Fe^{2+} (et Fe(S)). Par exemple, une solution de Fe^{2+} s'oxyde progressivement en Fe^{3+} au contact de l'air, un précipité verdâtre de Fe(OH)_2 devient de couleur rouille par oxydation en Fe(OH)_3 .

Plus généralement, la réduction de Fe^{2+} en Fe est possible par tout couple dont la frontière est en dessous de la courbe (2) ; l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} est possible en milieu acide par un oxydant tel que son potentiel est supérieur à 0,77 V.

Fe^{3+} est réduit en Fe^{2+} par tout réducteur dont le potentiel est inférieur à 0,77 V.

24.4 Diagramme E-pH du zinc

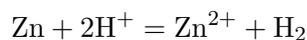


a) Stabilité des différentes espèces du zinc :

- L'ion Zn²⁺ ne peut exister qu'en milieu acide.
- L'ion Zn(OH)₄⁻ ne peut exister qu'en milieu très basique.
- Le métal zinc peut exister à tout pH.

b) Stabilité dans l'eau :

- Le zinc au degré II est stable dans l'eau à tout pH.
- Le zinc métallique est oxydé en milieu acide selon le bilan :



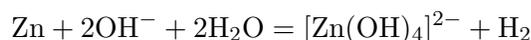
- En présence de dioxygène, seul le zinc II est stable ; le métal zinc s'oxyde.

Quel que soit le pH, le domaine d'existence du zinc métal et le domaine de stabilité de l'eau sont disjoints : le zinc métal ne peut donc exister de manière stable au contact d'une solution aqueuse. Le zinc métal est oxydé en Zn(+II) avec dégagement de H₂.

Les solutions d'acides à anion non oxydant (comme HCl, H₂SO₄ dilué et froid, l'acide acétique), oxydent le métal en ions zinc (II) selon le bilan



Les solutions concentrées de bases oxydent également le métal en ions zincate (II) selon le bilan



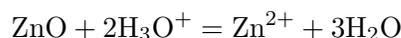
Application : hydrométallurgie du zinc

Lixiviation

La matière première est la calcine provenant du grillage des minerais sulfurés de zinc (blende). L'élément Zn est alors sous forme d'oxyde ZnO, mélangé à d'autres oxydes métalliques, des métaux précieux et de la gangue. (Cette étape est commune avec la pyrométallurgie.)

On traite cette calcine par une solution d'acide sulfurique (environ 2 mol.L^{-1} , lui-même sous-produit du grillage de la blende). La dissolution se produit vers 55 à 65°C.

Le bilan est le suivant :



Il s'agit d'une réaction acido-basique.

Les autres oxydes métalliques présents dans la calcine passent également en solution sous forme cationique (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , ...) sauf l'oxyde de plomb qui forme un précipité peu soluble de PbSO_4 .

Les métaux précieux et la gangue restent insolubles. Ils sont éliminés par filtration.

Environ 80 % de ZnO est solubilisé. Une deuxième attaque à chaud (90°C) par un acide plus concentré, permet de solubiliser le reste de ZnO.

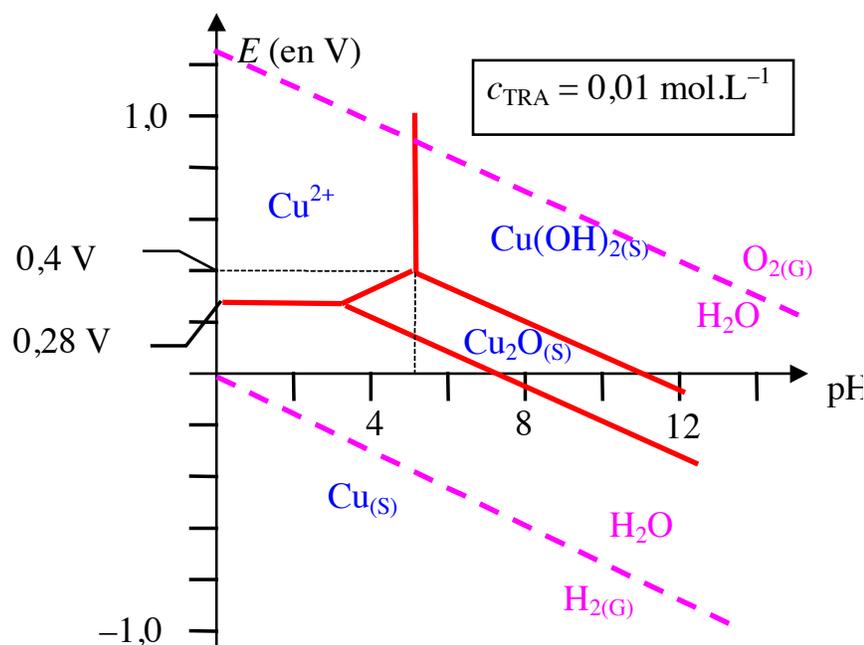
Élimination des ions fer

Lors de la lixiviation, le milieu est rendu oxydant par injection d'air, de dioxygène ou par ajout d'oxydant comme MnO_2 ou KMnO_4 . Tous les ions Fe^{2+} sont ainsi oxydés en Fe^{3+} .

Le pH de la solution est amené à une valeur voisine de 5. Les diagrammes E-pH montrent qu'alors, les ions Fe^{3+} précipitent en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ alors que les autres ions (Cu^{2+} , Zn^{2+}) restent en solution. Une simple décantation permet d'éliminer l'hydroxyde ferrique.

Remarque : Pour récupérer le maximum de zinc, il faut filtrer et laver le précipité d'hydroxyde ferrique ce qui est très difficile à réaliser à l'échelle industrielle. On fabrique donc des précipités plus complexes mais facilement filtrables.

24.5 Diagramme E-pH du cuivre



Quel que soit le pH, les états Cu(0) et Cu(+II) possèdent un domaine de prédominance ou d'existence. Par contre, l'état Cu(I) n'est représenté que par l'oxyde cuivreux Cu_2O .

Quel que soit le pH, le métal cuivre n'est pas oxydé par l'eau désoxygénée ou les solutions 0,28 V d'acides à anion non oxydant : le cuivre est un métal noble.

En revanche, dans l'eau aérée, on prévoit que l'oxydation du métal cuivre par l'oxygène de l'air forme des ions Cu^{2+} en milieu acide (la solution devient bleue) ou le précipité Cu(OH)_2 .

Conclusion :

Les prévisions faites à partir des diagrammes E-pH sont purement d'ordre thermodynamique. Elles ne tiennent pas compte de l'aspect cinétique des réactions. Or, certaines réac-

tions subissent des blocages cinétiques : vitesse infiniment lente avec effets non visibles. On peut généraliser les diagrammes E-pH à des diagrammes E-pL c'est-à-dire en fonction de la présence de ligand dans le cas de la formation de complexes. Ainsi, la présence d'un ligand (NH_3 , CN^- , SCN^- , I^-)... peut ainsi modifier le comportement redox d'un élément. Pour le visualiser, on envisage des diagramme à deux dimensions faisant apparaître les domaines de stabilité (existence ou prédominance) des différentes formes en fonction du potentiel E et de $\text{pL} = -\log[\text{L}]$ où [L] est la concentration en ligand.

Optimisation d'un procédé chimique



Bibliographie

- *Chimie PC*, Ellipses
- *Chimie PC*, Dunod
- *Chimie PC*, Tec et Doc

Introduction :

Peut-on déplacer un équilibre chimique, tout en maintenant la nature du système ? Si oui, quels paramètres peut-on faire varier pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire ?

La notion de variance et de degré de liberté d'un système chimique va permettre d'identifier le nombre de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur peut fixer pour optimiser son procédé. Comment peut-il agir pour déplacer l'équilibre chimique dans le sens souhaité, sans rompre cet équilibre ?

Les paramètres que nous allons étudier sont les paramètres intensifs. Un paramètre intensif est un paramètre dont la valeur ne dépend pas des quantités de matière du système. Ces paramètres paraissent donc universels, dans la mesure où la discussion. Les approches documentaires permettent de mettre en évidence la complexité des dispositifs de conversion énergie chimique-énergie électrique, au-delà de l'aspect strictement électrochimique découlant de leur étude s'adapte à tous les réacteurs.

On a vu dans une leçon précédente une méthode pour un système homogène ou hétérogène, siége d'une unique réaction, qui est toujours valable.

25.1 Variance : nombre de degrés de liberté d'un système chimique

25.1.1 Paramètres d'état intensifs - Facteurs d'équilibre

L'état d'un système physico-chimique se caractérise par la valeur de ses paramètres d'état intensifs. Les paramètres d'état extensifs ne sont pas considérés, ce qui signifie que deux systèmes ne différant que par leur masse totale (donc ayant tous leurs paramètres intensifs égaux) sont considérés comme identiques.

Lorsqu'un chimiste souhaite synthétiser un produit chimique, il veut se placer dans les conditions optimales permettant cette synthèse. Cette optimisation d'un procédé chimique regroupe plusieurs objectifs :

- meilleur rendement : maximiser la quantité de produit obtenu à partir d'une quantité donnée de réactifs
- rester dans des conditions physiquement, techniquement et financièrement réalisables : une température très élevée peut impliquer une dépense énergétique excessive ; une pression très élevée nécessite un réacteur très étanche donc cher ; etc.
- minimiser la formation de produits secondaires indésirables : produits polluants ; produits engendrant des réactions parasites ; etc.

Qu'est-ce que optimiser une synthèse ?

Il s'agit de repérer l'état initial dans lequel se placer pour optimiser la réaction : quelles valeurs donner aux paramètres intensifs du système initial pour optimiser la synthèse ?

On verra que tous les paramètres intensifs n'ont pas d'influence sur la composition finale du système.

Un facteur d'équilibre est un paramètre intensif qui influe sur la composition du système dans l'état d'équilibre final.

25.1.2 Définition de la variance

La variance est le nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur peut choisir pour fixer complètement l'état final du système physico-

chimique. C'est le nombre total de paramètres intensifs moins le nombre de relations indépendantes les reliant.

$$v = X - Y$$

C'est le nombre total X de paramètres intensifs moins le nombre Y de relations indépendantes les reliant.

La variance n'est que le nombre maximal de degré de liberté d'un système physico-chimique.

25.2 Détermination de l'état final d'un système siège de plusieurs réactions

25.2.1 Position du problème et méthode de résolution

On a vu dans une leçon précédente une méthode pour un système homogène ou hétérogène, siège d'une unique réaction, qui est toujours valable.

25.2.2 Utilisation de la variance

En calculant la variance du système obtenue en supposant des équilibres simultanés, on peut avoir un indice sur la nature des équilibres.

- Si $v = 0$, les équilibres ne peuvent avoir lieu simultanément que pour des conditions totalement fixées avec une unique température et une unique pression. Sauf cas exceptionnel, ils ne seront donc pas simultanés.

- Si $v = 1$, la pression et la température à l'équilibre chimique sont liées. Si l'on fixe la pression et la température, alors le système est hors équilibre. A priori, les équilibres chimiques ne seront pas simultanés.

- Si $v \geq 2$, les équilibres devraient être simultanés sauf cas exceptionnel.

Méthode de détermination de l'état final du système

Si les équilibres sont simultanés, toutes les espèces sont présentes dans le milieu réactionnel et il est possible d'écrire la loi de Guldberg et Waage pour chaque équilibre. Afin de déterminer la composition finale du système, il faut alors établir un tableau d'avancement

global faisant intervenir l'avancement de chacune des équations de réaction puis résoudre le système d'équations obtenu.

Parfois, les deux équilibres ne peuvent être établis simultanément car les espèces chimiques mises en jeu ne peuvent coexister. On parle alors d'équilibres successifs. On étudie une réaction puis l'autre.

25.3 Optimisation d'un procédé chimique

Nous venons de voir comment déterminer la composition d'un système à l'équilibre. Dès lors, il convient de se demander s'il est possible de contrôler l'état d'équilibre d'un système.

On considère la situation suivante : l'équilibre chimique est réalisé, et l'expérimentateur souhaite déplacer cet équilibre vers la droite ou vers la gauche en agissant sur un des paramètres intensifs suivants : pression, température, fraction molaire d'un des constituants. L'objectif peut-être d'augmenter le rendement d'une réaction chimique (non totale bien sûr) en cherchant les conditions qui permettent d'augmenter la quantité de produits et diminuer la quantité de réactifs introduits. L'expérimentateur peut aussi modifier les paramètres afin de provoquer une rupture d'équilibre : un des constituants disparaît alors du mélange.

25.3.1 Principe général

Lors de l'optimisation d'un procédé chimique, l'opérateur cherche les conditions initiales qui lui permettent d'atteindre un ou plusieurs objectifs :

- maximiser le rendement de la réaction ;
- maximiser le taux de conversion de l'un des réactifs (souvent le réactif le plus cher) ;
- maximiser la fraction molaire d'un produit souhaité ;
- minimiser la fraction molaire d'un produit indésirable.

Tous les critères ne pourront généralement pas être respectés simultanément. L'optimisation correspondra souvent à trouver un compromis entre ces différents aspects. En pratique, l'opérateur peut a priori agir sur la pression, la température ou la composition du mélange réactionnel initial.

Le calcul de la variance permet de dénombrer les facteurs d'équilibre que l'opérateur peut modifier indépendamment. En étudiant leur influence sur la position de l'équilibre, il est alors possible de choisir leur valeur initiale afin d'optimiser la synthèse.

D'après la loi de Guldberg et Waage, les conditions expérimentales doivent permettre soit de modifier le quotient réactionnel soit d'augmenter K afin de favoriser le produit voulu.

25.3.2 Déplacement ou rupture d'équilibre. Loi qualitative de modération

Définition d'un déplacement d'équilibre

Initialement le système est à l'équilibre.

On fait alors varier une seule variable intensive de manière infinitésimale, les autres étant laissées constantes. Si le système évolue vers un nouvel état d'équilibre composé des mêmes constituants physico-chimiques, alors on dit qu'il y a eu déplacement d'équilibre.

Définition d'une rupture d'équilibre

Au cours du même type d'opération, si le système évolue vers un nouvel état d'équilibre qui n'est pas composé des mêmes constituants physico-chimiques (apparition ou disparition d'un des constituants physico-chimiques), le système chimique a changé de nature dans l'état final : il y a eu rupture d'équilibre.

Idee clef pour déplacer l'équilibre dans le sens souhaité (cas d'une seule réaction)

Le sens de déplacement souhaité est le sens direct $Q_r > K^\circ$ ou indirect $Q_r < K^\circ$.

La modification doit provoquer l'inégalité recherchée, soit en jouant sur K° , soit en jouant sur Q_r .

Loi qualitative de modération

Le déplacement de l'équilibre se fait de manière à s'opposer à la perturbation qui l'a engendré. Attention, ce critère est souvent facile à constater, mais pas toujours.

Remarque : Un déplacement d'équilibre n'est possible que si le système est au moins divariant. Monovariant est insuffisant, car pour ne pas rompre l'équilibre la modification d'un paramètre nécessite forcément d'en modifier aussi un deuxième : l'opération décrite précédemment n'est donc pas possible (variation d'un paramètre tous les autres étant gardés constants). Si on ne change qu'un seul paramètre intensif en laissant tous les autres constants, alors on rompt nécessairement l'équilibre.

25.3.3 Modification de la constante d'équilibre K

25.3.4 Modification du quotient réactionnel

Afin de déterminer quelle est l'influence précise d'un facteur d'équilibre sur la valeur de Q_r et sur la composition du système à l'équilibre, il faut étudier l'expression donnant le rendement de la réaction (ou la fraction molaire à optimiser) en fonction de T , P et de la composition si la relation est simple ou utiliser des logiciels de simulation donnant l'évolution du rendement (ou de la fraction molaire) en fonction de ces paramètres.

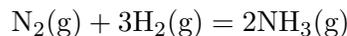
25.3.5 Exemple : synthèse de l'ammoniac

Dans ce paragraphe, on s'intéresse à l'optimisation de la synthèse de l'ammoniac par le procédé Haber-Bosch. L'objectif est de maximiser la fraction molaire finale en $\text{NH}_3(\text{g})$.

Document

Au 19ème siècle, on savait déjà que la fertilisation des plantes par des engrais azotés améliorerait leur croissance. A la fin du siècle, l'augmentation de la population mondiale faisait redouter un manque d'engrais azotés pour l'agriculture et donc des difficultés à produire un quantité suffisante de nourriture pour la population. Le diazote N_2 est bien extrêmement abondant, puisqu'il représente 78 % de l'atmosphère, néanmoins, il n'est pas assimilable par les plantes. A cette époque, les principales sources de fertilisants azotés étaient le guano (excrément d'oiseaux marins, riche en ions nitrates NO_3^-) et le salpêtre (nitrate de potassium KNO_3) que l'on extrayait au Chili. Toutefois, à la fin du 19ème siècle, les réserves s'épuisaient en même temps qu'augmentaient les besoins pour l'agriculture et la fabrication d'explosifs.

Des recherches intenses s'engagèrent alors pour convertir l'azote atmosphérique en azote utilisable pour fabriquer des engrais, principalement l'ammoniac NH_3 . Plusieurs grands scientifiques travaillèrent sur ce problème : Henri Le Chatelier, Friedrich Wilhelm Ostwald... Finalement, l'avancée déterminante fut réalisée en 1909 par le chimiste allemand Fritz Haber (pour laquelle il obtint le prix Nobel de chimie en 1918). Dans le procédé développé par Haber, N_2 réagit avec H_2 en présence d'un catalyseur selon l'équation :



Haber put établir qu'un système efficace de production d'ammoniac doit :

- fonctionner à haute pression (de l'ordre de 200 bar) ;

- mettre en œuvre un ou plusieurs catalyseurs pour accélérer la synthèse de l'ammoniac ;
- fonctionner à une température élevée (entre 500 °C et 600 °C) pour obtenir le meilleur rendement en présence du catalyseur ;
- recycler les réactifs puisque environ 5 % seulement des molécules de $N_2(g)$ et de $H_2(g)$ réagissent à chaque passage dans le réacteur chimique.

La découverte d'Haber présentait à la fois un intérêt militaire, économique et agricole. A peine cinq ans plus tard, une équipe de recherche dirigée par Carl Bosch mettait au point la première application industrielle des travaux d'Haber : le procédé Haber-Bosch. Ce procédé servira de modèle à tout un pan de la chimie industrielle moderne, la chimie à haute pression. Pour récompenser ses travaux sur la chimie à haute pression lors de l'industrialisation de la synthèse de l'ammoniac, Carl Bosch fut le premier ingénieur à recevoir le prix Nobel, qui récompense habituellement uniquement des chercheurs.

La production industrielle d'ammoniac par le procédé Haber-Bosch prolongea la Première Guerre mondiale en fournissant à l'Allemagne le précurseur de la poudre à canon et d'explosifs nécessaires à son effort de guerre, alors même qu'elle n'avait plus accès aux ressources azotées traditionnelles, principalement exploitées en Amérique du Sud. La guerre terminée, les alliés eurent recours à de l'espionnage industriel pour s'emparer des secrets de l'industrie chimique allemande : leur industrie avait en effet un important retard technologique sur les sociétés allemandes.

Actuellement, la quasi totalité de l'ammoniac est produite grâce au procédé Haber-Bosch.

Calcul de la variance

Les paramètres intensifs retenus pour décrire le système sont : la pression p , la température T , et les pressions partielles p_{NH_3} , p_{H_2} et p_{N_2} , soit 5 grandeurs. L'existence de l'équilibre chimique se traduit par le fait que les activités des différents participants à la réaction sont reliés par la constante d'équilibre.

$$K^\circ(T) = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{H_2}}{p^\circ}\right)^2 \frac{p_{N_2}}{p^\circ}}$$

D'autre part la somme des pressions partielles est égale à la pression totale. Il y a donc deux relations entre les 5 paramètres intensifs et la variance de l'équilibre est donc

$$v = X - Y = 5 - 2 = 3$$

Influence de la température

D'après la loi de van't Hoff :

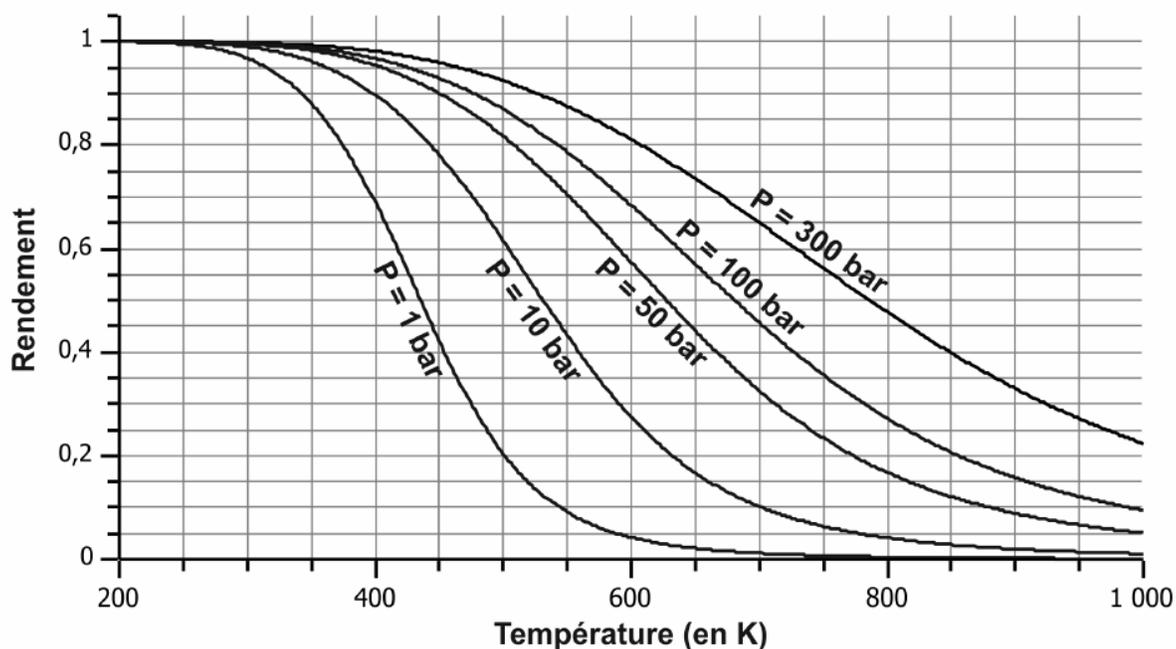
$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Tous les autres paramètres intensifs restant constants, une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.

Si on cherche à augmenter la production d'ammoniac, il faut donc travailler avec des températures plutôt basses. Ce résultat reste cependant purement thermodynamique : en réalité, le processus s'effectue à 450 °C car en dessous c'est la cinétique qui limite l'obtention d'ammoniac.

Influence de la pression

Tous les autres paramètres intensifs restant constants, une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de moles de gaz.



Influence de la composition initiale

Outre la pression et la température, l'industriel peut aussi agir sur les paramètres de composition pour optimiser le rendement thermodynamique de la synthèse. Le plus commode consiste à agir sur l'alimentation du réacteur.

La démarche à suivre dans ce type d'étude est de bien identifier la grandeur à optimiser et la (ou les) variables sur lesquelles il est possible d'agir. Le travail est alors la recherche d'un extremum, tâche d'autant plus délicate qu'il y a plusieurs variables.

Optimisation de la fraction molaire en ammoniac par choix de la composition initiale :

Considérons la réaction de synthèse de l'ammoniac où le mélange réactionnel initial est constitué de a quantité de matière de diazote et b quantité de matière de dihydrogène. L'objectif est rendre maximal, à température et pression fixées, la fraction molaire d'ammoniac à l'équilibre.

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ(T) = \frac{(x_{NH_3})}{(x_{N_2})^{1/2} x_{H_2}^{3/2}} \frac{p^\circ}{p_{tot}}$$

On cherche à établir à quelles conditions la fraction molaire en ammoniac est extrémale par choix du rapport $\frac{a}{b}$. La dérivée logarithmique donne :

$$d \ln K^\circ = d \left(\ln x_{NH_3} - \frac{1}{2} \ln x_{N_2} - \frac{3}{2} \ln x_{H_2} + \ln \frac{p^\circ}{p_{tot}} \right)$$

Comme la pression et la température sont fixées, seuls subsistent les termes en fraction molaire. D'autre part, à l'extremum en fraction molaire en ammoniac, $dx_{NH_3} = 0$ donc la relation précédente devient

$$\frac{1}{2} \frac{dx_{N_2}}{x_{N_2}} + \frac{3}{2} \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2}} = 0$$

En tenant compte de la relation de la relation entre fractions molaires :

$$x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 1$$

en différenciant cette relation et en tenant compte de l'extremum en ammoniac, nous obtenons :

$$dx_{N_2} = -dx_{H_2}$$

et donc

$$x_{H_2} = 3x_{N_2}$$

dans les conditions où l'extremum est atteint.

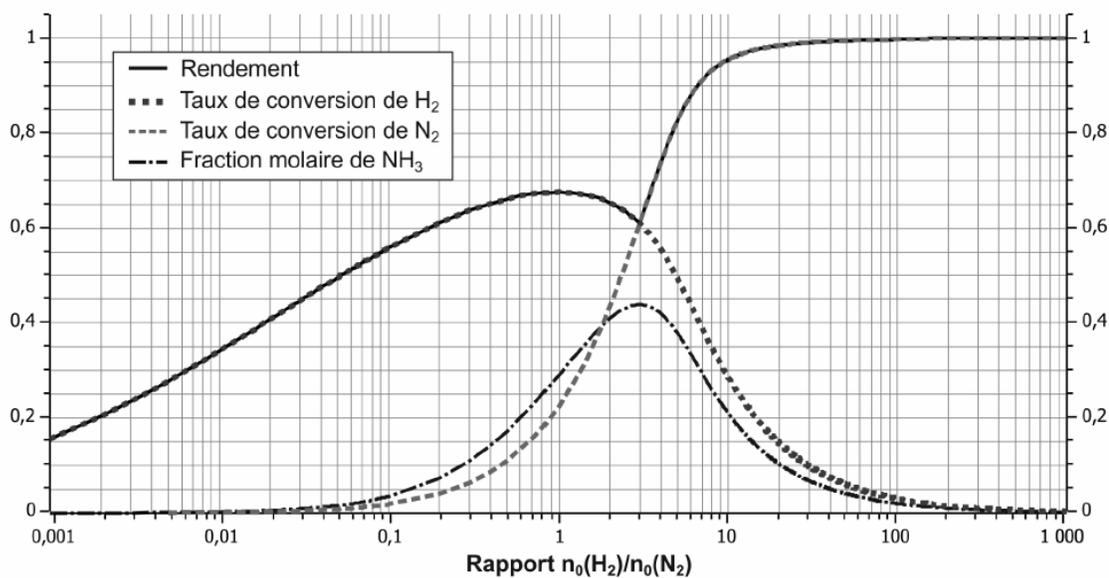
Recherchons la (ou les) conditions d'obtention de cette contrainte. En introduisant l'avancement ξ de la réaction, nous avons :

$$n(N_2) = a - \frac{1}{2}\xi \quad \text{et} \quad n(H_2) = b - \frac{3}{2}\xi$$

Pour satisfaire la relation $x_{H_2} = 3x_{N_2}$, il faut vérifier $n_{H_2} = 3n_{N_2}$

$$b - \frac{3}{2}\xi = 3 \left(a - \frac{1}{2}\xi \right)$$

ce qui conduit à la relation à imposer entre quantités de matières initiales pour optimiser à l'équilibre chimique la fraction molaire en ammoniac $b = 3a$, soit les proportions stœchiométriques.



Optimisation de l'avancement en ammoniac par choix de la composition initiale :

Nous envisageons dans cette partie l'optimisation du mélange réactionnel initial pour atteindre une quantité de matière maximale en l'un des participants à la réaction. Le cas particulier étudié est la réaction de formation de l'ammoniac à partir du diazote et du dihydrogène en recherchant les conditions pour obtenir une quantité maximale d'ammoniac. Les conditions initiales sont 1 mol de dihydrogène et a mol de diazote. La température et la pression sont fixées. La variable à optimiser est l'avancement ξ et la variable d'optimisation est la quantité de matière a .

Exprimons la constante d'équilibre en fonction de la pression p_{tot} , de la quantité de matière a et de l'avancement ξ , nous avons

$$K^\circ(T) = \frac{\xi(1+a-\xi)}{(a-\frac{1}{2}\xi)^{1/2} (1-\frac{3}{2}\xi)^{3/2} p^{tot}} \frac{p_\circ}{p^{tot}}$$

Calculons la dérivée logarithmique de cette expression, en tenant compte du fait que la température (et donc la constante d'équilibre) et la pression sont fixées :

$$0 = d(\ln \xi) + d \ln(1+a-\xi) + d \ln(a-\frac{1}{2}\xi) - \frac{3}{2} d \ln \left(1-\frac{3}{2}\xi\right)^{3/2}$$

ce qui donne

$$\frac{d\xi}{\xi} + \frac{da-d\xi}{1+a-\xi} - \frac{1}{2} \frac{da-\frac{1}{2}d\xi}{a-\frac{1}{2}\xi} - \frac{3}{2} \frac{-\frac{3}{2}d\xi}{1-\frac{3}{2}\xi} = 0$$

soit en séparant les éléments différentiels :

$$d\xi \left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{1+a-\xi} + \frac{1}{4(a-\frac{1}{2}\xi)} + \frac{9}{4(1-\frac{3}{2}\xi)} \right) = da \left(-\frac{1}{1+a-\xi} + \frac{1}{2(a-\frac{1}{2}\xi)} \right)$$

Considérons la somme des deux premiers termes du facteur de l'élément $d\xi$. Nous cherchons à démontrer que

$$\frac{1}{\xi} - \frac{1}{1+a-\xi} > 0 \text{ soit } 1+a > 2\xi$$

Si $a > \frac{1}{3}$, le dihydrogène est en défaut et l'avancement est limité par la quantité de matière de dihydrogène, et donc ξ est inférieur à $2/3$, et nous avons bien $1+a > 1+\frac{1}{3} = \frac{4}{3}$. Si $a < \frac{1}{3}$,

le diazote est le réactif en défaut et donc ξ est inférieur à $2a$ et à la valeur maximale de 2ξ est $4a$ majorée par la valeur $4/3$ qui est bien inférieure à $1 + a$. Les deux autres termes du facteur de l'élément différentiel $d\xi$ sont positifs. En conséquence, la dérivée $\frac{d\xi}{da}$ est du signe de

$$\frac{1}{2(a - \frac{1}{2}\xi)} - \frac{1}{1 + a - \xi}$$

La résolution de l'inégalité

$$\frac{1}{2(a - \frac{1}{2}\xi)} > \frac{1}{1 + a - \xi}$$

conduit

$$1 + a + \xi > 2a - \xi \text{ soit } a < 1$$

L'avancement de la réaction étant nul pour $a = 0$, nous avons montré que l'avancement passe par un maximum pour $a=1$ et la quantité de matière de diazote passe par un maximum pour $a = 1$, c'est à dire le mélange équimolaire.

25.3.6 Bilan des méthodes d'optimisation

Optimisation par modification de la constante d'équilibre K°			
Influence de la température	$\Delta_r H^\circ < 0$ Bon rendement pour T basse	$\Delta_r H^\circ = 0$ Pas d'effet sur le rendement	$\Delta_r H^\circ > 0$ Bon rendement pour T élevée
Optimisation par modification de la valeur du quotient réactionnel Q			
Influence de la pression	$\sum_{\text{igaz}} \nu_i < 0$ Bon rendement pour P élevée	$\sum_{\text{igaz}} \nu_i = 0$ Pas d'effet sur le rendement	$\sum_{\text{igaz}} \nu_i > 0$ Bon rendement pour P basse
Influence de la composition initiale du système	Pas d'effet sur le rendement par ajout d'un constituant solide ou liquide seul dans sa phase		Pour les autres cas, pas de généralités. Raisonner d'après l'expression de Q_r

Conclusion :

Nous retiendrons de ce chapitre un principe général de modération, appelé principe de Le Châtelier, où un système à l'équilibre chimique tend à s'opposer aux contraintes qui lui sont imposées.

”Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physicochimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet.”

Leçon de chimie n° 26

Corrosion humide des métaux



Bibliographie

- *Cours de Chimie 2ème année, Chimie des matériaux inorganiques*, Dunod, coll. j'intègre
- *Chimie 2ème année PSI*, Hachette, H-prépa
- *Chimie expérimentale*, Hachette, A. Colin, coll. U-poly Série Chimie
- *Chimie physique expérimentale*, Fosset, p. 252, 279
- *Chimie organique et minérale*, Le Maréchal, p. 248
- *Des expériences de la famille Red-Ox*, Cachau, p. 166
- *Chimie PC*, Tec et Doc, p. 771
- *Chimie PC*, H-prépa, p. 396

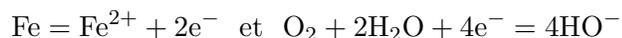
Pré requis : Diagrammes potentiel - pH ; courbes intensité - potentiel et piles

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs. Elle est dite humide lorsque ces réactifs oxydants sont en solution, sèche sinon.

Nous étudierons dans cette leçon les facteurs de corrosion humide du fer ainsi que les moyens de s'en protéger, à l'aide de l'étude des diagrammes potentiel - pH et intensité - potentiel.

Expérience : On introduit de la paille de fer, humidifiée par une solution saturée de NaCl dans un ballon de 500 mL. On bouche le ballon avec un bouchon traversé par une tige en

verre. On retourne le ballon et on plonge l'extrémité du tube dans un cristalliseur rempli d'eau et de quelques gouttes d'indigo. On observe au bout de quelques heures que la paille de fer a rouillé et que l'eau est montée dans le tube. Ceci provient du fait que lors de la corrosion, du dioxygène est consommé et donc il y a une différence de pression entre le haut et le bas du tube.



26.1 Corrosion du fer

26.1.1 Diagramme de corrosion du fer

On recherche ici les conditions de stabilité du fer dans une solution aqueuse. Pour cela, on étudie le diagramme potentiel - pH du fer :

On observe trois domaines sur ce diagramme :

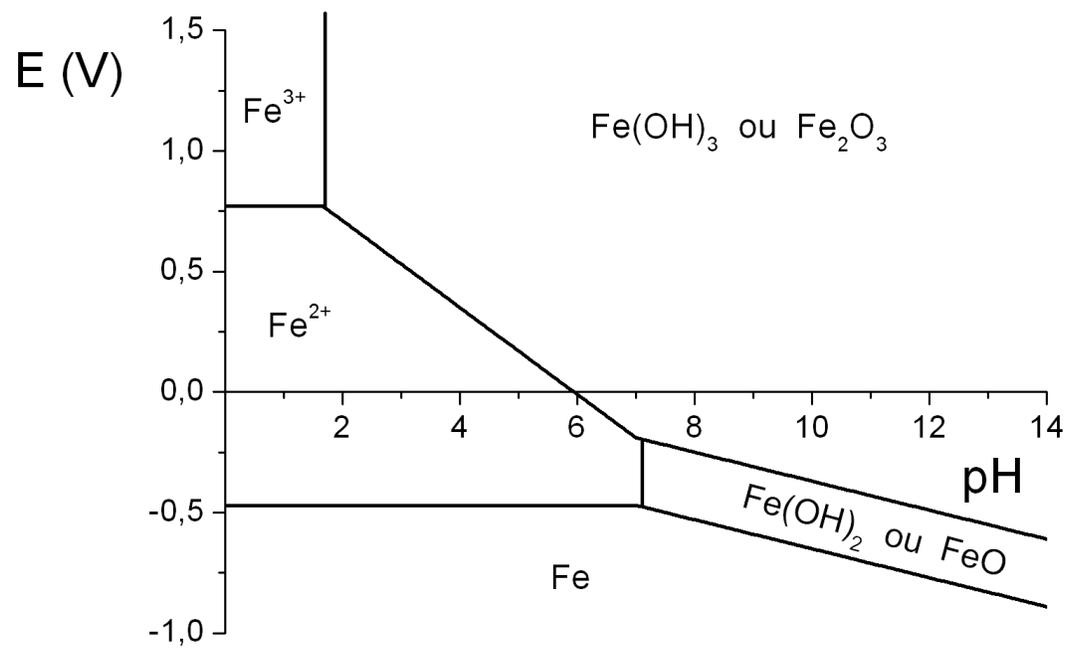
- Domaine de corrosion : l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles ou perméables, ce qui permet la poursuite de l'oxydation du métal - milieu acide (c'est pourquoi la corrosion du fer est plus importante en ville et dans les zones d'activités industrielles, où les rejets atmosphériques conduisent à une eau atmosphérique acide).
- Domaine de passivation : une attaque du métal est thermodynamiquement possible, mais l'oxyde formé constitue une couche imperméable qui rend une attaque ultérieure infiniment lente.
- Domaine d'immunité : toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine.

Tout ceci n'est cependant valable que si l'oxygène ne peut pas jouer son rôle d'oxydant puisque les trois domaines de corrosion, immunité et passivation ne sont définis que par rapport à l'action oxydante de l'eau.

26.1.2 Les différents types de corrosion

Il existe différents mécanismes de corrosion. On distingue :

- la corrosion uniforme pour laquelle le métal est uniformément attaqué par un oxydant unique dont la concentration moyenne est uniforme en tous points.



- la corrosion galvanique, pour laquelle il se forme des contacts entre deux métaux différents (par exemple Fe/Zn ou Fe/Cu).
- la corrosion par aération différentielle, qui se produit lorsqu'une pièce métallique est soumise à des milieux de teneur en oxygène différente.

26.2 Facteurs influençant la corrosion humide

La corrosion est un phénomène électrochimique, ce qui permet à la cinétique d'être plus rapide. En effet, la corrosion sèche est beaucoup plus lente que la corrosion humide. L'électrolyte dans la corrosion humide est nécessaire pour fermer le circuit.

Pour pouvoir étudier ce phénomène, il faut prendre en compte tous les paramètres thermodynamiques et cinétiques et tenir compte de la composition exacte de la solution oxydante.

26.2.1 Mise en évidence

On place dans 5 boîtes de Pétri :

- chlorure de sodium
- phénophtaléine (indicateur coloré révélant la présence d'ions hydroxydes en rose)
- ferricyanure de potassium (révèle la présence d'ions Fe(II) en donnant un précipité bleu)
- agar-agar (gel qui ralentit la diffusion et donc fixe les couleurs)

On place ensuite dans chacune des boîtes :

- 1) clou neuf
- 2) clou rouillé
- 3) clou tordu
- 4) clou relié à un morceau de zinc
- 5) clou relié à un morceau de cuivre

Observations (au bout de 2h environ) :

- Clou 1 : On a un clou de charpentier protégé au niveau de la tête du clou. Il ne peut donc pas y avoir oxydation du fer au niveau de la tête. La tête sert donc de cathode pour la réduction de l'eau et le reste est l'anode pour l'oxydation du fer.

- Clou 2 : Le clou est meurtri à certains endroits. Les endroits meurtris sont les lieux d'oxydation du fer, donc ils jouent le rôle d'anode. Les autres endroits jouent le rôle de cathode pour la réduction de l'eau.
- Clou 3 : Le clou est meurtri au niveau de la cassure et on a également un clou de charpentier protégé à la tête. La tête est donc la cathode et le reste est l'anode.
- Clou 4 : Le clou est protégé par le zinc. C'est le zinc qui est attaqué au lieu du fer. Le zinc est donc l'anode et le fer est la cathode où a lieu la réduction de l'eau.
- Clou 5 : Ici c'est en fait le cuivre qui est protégé par le fer. Le cuivre est donc la cathode où a lieu la réduction de l'eau et le fer est l'anode où a lieu son oxydation.

La coloration rose provient de la présence d'ions HO^- formés par réduction de l'eau :

La coloration bleue provient de la présence d'ions Fe^{2+} résultant de l'oxydation du métal :

Les extrémités sont le siège d'une oxydation, elles vont jouer un rôle d'anode alors que la partie interne va jouer le rôle de cathode. Le fer est un réducteur moins fort que le zinc, c'est pourquoi il ne sera pas attaqué dans le cas du clou 4 (c'est le zinc qui est attaqué). Par contre, le fer est un réducteur plus fort que le cuivre, il sera donc attaqué dans le cas du clou 5.

Remarque : Préparation du gel d'agar-agar

On prépare une solution de NaCl à environ 10 g/L dans un bécher de 1L. On agite pour bien dissoudre le chlorure de sodium puis on porte à ébullition grâce à une plaque chauffante. A ébullition, on rajoute une dizaine de gouttes de phénolphthaléine ainsi qu'une dizaine de gouttes de ferricyanure de potassium puis on reporte le mélange à ébullition. On ajoute ensuite la poudre d'agar-agar en saupoudrant sur le mélange (pour éviter les grumeaux) puis on augmente le chauffage pour porter à forte ébullition. On attend que de la mousse se forme à la surface. Lorsque c'est le cas, on essaye de mettre un peu du mélange sur la paillasse pour voir s'il se gélifie. Lorsque c'est le cas, on peut arrêter le chauffage et verser dans les boîtes de Pétri.

26.2.2 Le milieu oxydant

En réalité, l'eau est un oxydant trop faible et trop lent pour être le seul responsable de la corrosion du fer. L'oxygène de l'air intervient donc souvent. Pour diminuer la corrosion, on peut donc jouer sur l'interface gaz/solution (dépôt d'un film huileux à la surface de la solution) ou bien consommer le dioxygène dissout en le réduisant.

Remarque : Le sodium sera oxydé par l'eau plus facilement qu'avec le dioxygène. Thermodynamiquement, O_2 est toujours un meilleur oxydant que l'eau mais dans le cas du sodium, on passe en contrôle cinétique et non plus thermodynamique.

D'autre part, H_3O^+ est un meilleur oxydant que l'eau. Lorsqu'on acidifie la solution oxydante, la corrosion se fera plus facilement.

26.2.3 Echange électronique entre deux phases

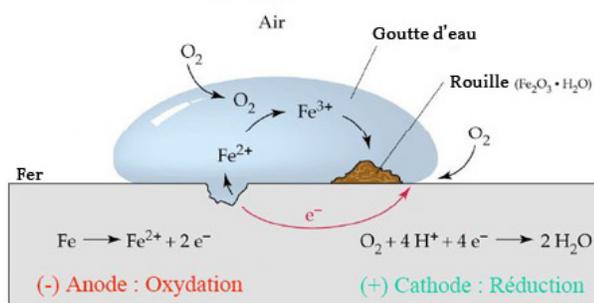
On vient de voir que les participants à la corrosion du fer appartiennent à deux phases :

- la phase métallique, solide, où se déplacent les électrons
- la phase aqueuse, qui contient l'oxydant, où se déplacent les ions

On a dit précédemment que les extrémités sont le siège d'une oxydation, elles vont jouer un rôle d'anode, alors que la partie interne va jouer le rôle de cathode. On est donc en présence d'un système pouvant être considéré comme une cellule galvanique. On parle alors :

- de zone anodique, où a lieu l'oxydation du métal : $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$
- de zone cathodique, où se produit la réduction du dioxygène : $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- = 2HO^-$
- d'une circulation des électrons dans le conducteur métallique ainsi que d'une diffusion des ions produits dans la solution

Remarque : Le chlorure de sodium accroît ainsi la corrosion en augmentant la conductivité.



26.3 Etats de surface et association de différents métaux

Etat de surface :

La vitesse de corrosion est proportionnelle à la densité de courant. Or le courant est constant dans tout le métal. Donc, si la surface est plus petite (comme une pointe au bout d'un clou, par exemple), la densité de courant est plus grande; la corrosion sera donc plus rapide.

Association de différents métaux :

On a vu dans l'expérience que la corrosion est modifiée lorsque le fer est associé à un métal et qu'elle dépend également du métal avec lequel il est associé. En pratique, il faut regarder quel est le métal le plus réducteur pour savoir quel est celui qui sera attaqué. Ainsi, dans le cas d'une association avec le zinc, c'est ce dernier qui est attaqué car c'est le métal le plus réducteur. Or il résiste mieux à la corrosion atmosphérique car il se recouvre d'une couche d'hydrocarbonate de zinc, adhérente et imperméable, qui le protège d'une attaque approfondie.



26.4 Protection du fer

Pour empêcher la corrosion du fer, il existe deux méthodes principales :

- la passivation où l'on place l'élément à protéger dans son domaine de passivation
- la protection du fer par le zinc

Remarque : En pratique, il est très difficile de mettre le fer dans son domaine de passivation car on va avoir tendance à former des hydroxydes de fer. Industriellement, on passive le fer en formant des phosphate de fer(III). Cette méthode est utilisée pour les carrosseries de voitures.

Dans le cas de l'aluminium, la protection anodique (passivation) se fait bien. Il est en effet possible de former une couche d'oxyde protectrice appelée l'alumine.

Nous allons ici étudier la deuxième méthode.

La protection du fer par le zinc, également appelé protection cathodique consiste à lier le métal à protéger (fer ou acier) à un métal plus réducteur tel que le zinc. Le zinc constituera l'anode et le fer ne pourra donc pas s'oxyder.

Tant que le zinc est présent et convenablement relié au métal à protéger, la protection est efficace.

Pour réaliser ces liaisons, deux méthodes sont utilisées :

- dépôt d'une couche de zinc
- anode sacrificielle

26.4.1 Dépôt d'une couche de zinc

On dépose une couche de zinc sur le métal à protéger, ce qui permet de créer une cellule dont le zinc constitue l'anode et le fer la cathode. Industriellement, deux méthodes différentes sont utilisées : la galvanisation et l'électrozingage.

- Galvanisation :

Cette méthode consiste à recouvrir le métal d'une couche de zinc en l'immergeant dans un bain de zinc fondu dont la température avoisine les 450 °C ($T_{fus}(Zn) = 419$ °C et $T_{fus}(Fe) = 1535$ °C). Les deux métaux se mélangent, donnant des alliages de compositions variables, de plus en plus riches en zinc. Application aux tôles.

Remarque : On obtient des dépôts d'une épaisseur variant de 50 à 70 μm et de bonnes propriétés thermomécaniques. L'acier est dégraissé puis décapé. Il est alors plongé dans le bain de zinc. On travaille sous atmosphère d'azote afin d'éliminer tout risque de formation d'oxydes.

- Electrozingage :

Dans cette méthode, le dépôt de zinc est électrolytique. Une électrolyse assure l'électrodéposition du zinc à partir d'une anode en zinc et d'un électrolyte tel que ZnCl_2 . La pièce métallique joue alors le rôle de cathode, où les ions Zn^{2+} issus de l'oxydation anodique se déposent en zinc métallique : $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$. L'épaisseur du dépôt est plus petite que dans le cas de la galvanisation mais il est plus régulier.

Dans ces deux méthodes, le zinc n'est pas consommé, on va voir que ce n'est pas le cas pour la protection par anode sacrificielle.

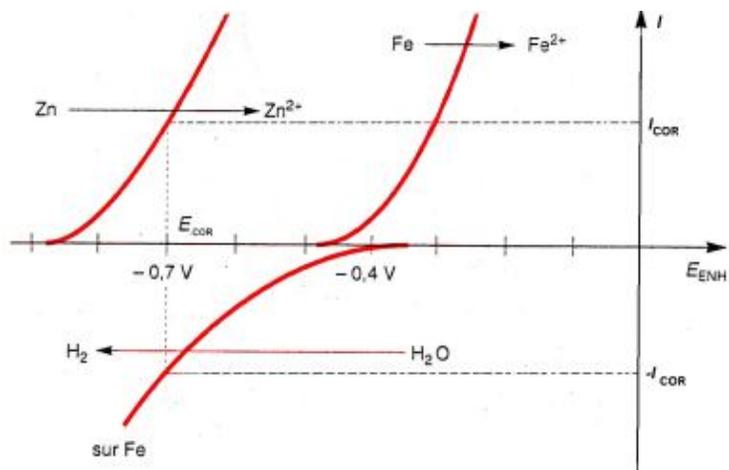
Remarques :

Il est également possible de protéger le fer par des peintures ou des vernis spéciaux. Il est possible de protéger le fer par un métal moins réducteur que le fer tel que le nickel. Cependant, il faut recouvrir le métal dans son intégralité et il ne doit pas y avoir de défauts, sinon, c'est le fer qui sera attaqué à la place du nickel. Par contre, la couche ne doit pas nécessairement être épaisse car comme le nickel est un faible réducteur, il s'oxydera très lentement. Dans le cas de la protection par le zinc, la couche ne doit pas forcément être parfaite mais elle doit être plus épaisse car le zinc s'oxyde plus vite.

26.4.2 Protection par anode sacrificielle

On constitue un circuit électrique dans lequel le fer joue le rôle de cathode. Le dioxygène est réduit à son contact sans qu'il soit attaqué. On le relie à un métal plus réducteur que lui, qui subit donc l'oxydation à sa place : le zinc. Le zinc constitue l'anode qui se corrode peu à peu : c'est ce qu'on appelle une anode sacrificielle.

Dans ce cas, le zinc s'oxyde comme on le voit sur les courbes intensité-potentiel :



Il faut s'assurer que le pH du sol ne place pas le zinc dans son domaine de passivation, ce qui est le cas des sols faiblement basiques, trop calcaires.

Applications : canalisations enterrées, coques en acier des navires

Expérience :

On plonge une lame de zinc et une lame de fer (préalablement décapées) dans une solution de chlorure de sodium à 3 %. Dans cette solution de chlorure de sodium, on met quelques gouttes de phénolphtaléine ainsi que quelques gouttes de ferricyanure de potassium. On mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes en circuit ouvert. On relie ensuite les électrodes par un milliampèremètre.

On observe une coloration rose au niveau de l'électrode de fer. Il y a production d'ions HO^- mais pas d'ions Fe^{2+} ; le fer n'est donc pas attaqué. Il se produit :

A l'électrode de fer : $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{HO}^-$: cathode

A l'électrode de zinc : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$: anode sacrificielle

Le zinc se corrode donc peu à peu alors que le fer n'est pas attaqué.

Remarque : La méthode classique est celle que l'on vient d'expliquer, c'est-à-dire de mettre les électrodes en court circuit. Pour les canalisations enterrées on met un générateur entre les deux électrodes pour accélérer l'oxydation du zinc et donc mieux protéger le fer.

Conclusion :

La corrosion est un phénomène observé tous les jours et qui posent de nombreux problèmes. C'est pourquoi il est nécessaire de l'étudier et de la comprendre dans le but de pouvoir protéger les objets se corrodant. En effet, les méthodes de protection contre la corrosion sont d'une importance particulière dans tous les secteurs d'utilisation des métaux. On a ici essayé de comprendre le phénomène de corrosion et nous avons étudié une technique particulière de protection du fer. Il en existe d'autres qui seront vues plus tard. Le choix de la technique de protection dépend essentiellement de l'utilisation prévue pour le métal.

Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique



Bibliographie

- *Chimie PC*, Grécias, Tec et Doc
- *H-prépa : Chimie 2ème année*, Duruphty, Hachette
- *Electrochimie*,
- *Chimie générale*, Le Maréchal, p. 189
- *100 manipulations de chimie générale et analytique*, Mesplède, p. 137
- *Chimie organique et minérale*, Cachau, p. 278
- *Chimie PC*, Vuibert, p. 206
- *Chimie PC*, Ellipses, p. 241

Introduction :

L'approche adoptée dans cette leçon est principalement qualitative, et en dehors de l'étude thermodynamique d'une pile, elle ne requiert aucun formalisme physique ou mathématique.

Les courbes courant-potentiel sont utilisées pour justifier ou prévoir le fonctionnement de dispositifs mettant en jeu la conversion énergie chimique-énergie électrique ou énergie électrique-énergie chimique, qu'ils soient sièges de réactions d'oxydoréduction spontanées (piles électrochimiques, piles à combustibles) ou forcées (électrolyseurs et accumula-

teurs).

27.1 Piles et accumulateurs

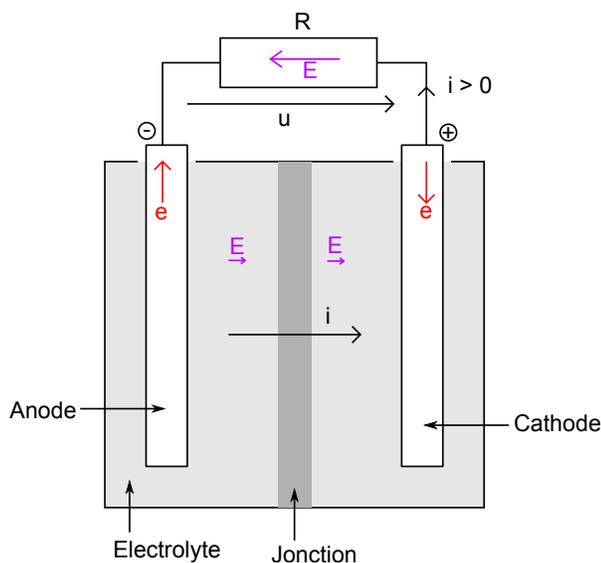
27.1.1 Définition et exemples

Une pile électrochimique (battery en anglais) est un dispositif permettant de stocker l'énergie sous forme chimique, et de la restituer sous forme électrique. La pile a été inventée par Volta en 1800. La pile de Volta était constituée d'un empilement de disques de zinc et de cuivre. Elle a joué un rôle très important dans le développement de l'électricité au début du 19 ième siècle (bien avant l'invention de l'alternateur).

Un accumulateur est une pile conçue pour être rechargée par électrolyse.

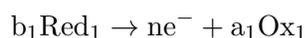
Une pile (ou un accumulateur) est constituée de deux demi-piles, chacune comportant une électrode métallique plongée dans un électrolyte. Dans certains cas, il est nécessaire d'ajouter une jonction pour séparer les deux demi-piles tout en permettant le passage d'un courant ionique.

La figure suivante représente une pile en fonctionnement, débitant dans une résistance externe. L'anode, sur laquelle se déroule l'oxydation, est représentée à gauche. On note i l'intensité du courant électrique circulant de la cathode vers l'anode dans le circuit externe, et U la tension entre la cathode et l'anode, qui serait mesurée par un voltmètre.

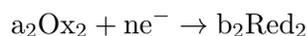


Dans l'électrolyte, le courant est sous forme ionique. Dans les électrodes et dans le circuit externe, il est sous forme électronique. La conversion électrochimique se fait sur la surface des électrodes. Dans la résistance externe, le champ électrique est dirigé de la borne plus (la cathode) vers la borne moins (l'anode). C'est le contraire dans l'électrolyte. Il y a en fait une différence de potentiel entre chaque électrode et l'électrolyte; dans l'électrolyte le potentiel est bien décroissant de l'anode vers la cathode.

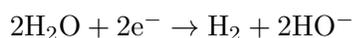
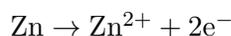
Une pile est définie par ces deux réactions électrochimiques, d'une part l'oxydation anodique :



d'autre par la réduction cathodique :



Par exemple, dans la pile de Volta les deux réactions sont :



La réduction de l'eau a lieu sur l'électrode de cuivre, un métal dont le potentiel est beaucoup plus élevé que celui du zinc. Les disques de zinc et de cuivre étaient séparés par un tissu imbibé d'une solution aqueuse acidifiée (acide sulfurique).

Les deux types les plus répandus de piles commerciales utilisées aujourd'hui sont

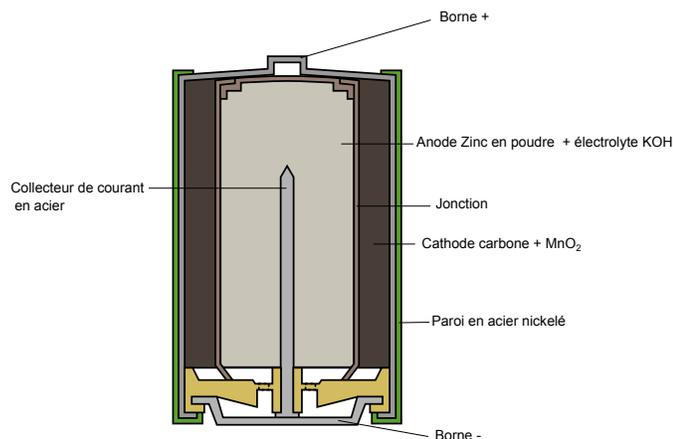
- Pile Zn/MnO₂ alcaline, une variante moderne de la pile Leclanchée, inventée en 1886.
- Pile au lithium.

Les accumulateurs utilisés couramment sont (par ordre de prix croissant) :

- Accumulateur au plomb (batteries de voitures).
- Accumulateur Ni-Cd et Ni-MH (petits accumulateurs pour appareils électroniques).
- Accumulateur Li-ion (ordinateurs et téléphones portables, appareils photo, voitures électriques).

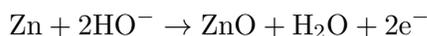
La figure suivante montre la coupe d'une pile zinc-dioxyde de manganèse, appelée couramment pile alcaline.

Le zinc est sous forme divisée pour présenter une grande surface, formant un gel avec l'électrolyte aqueux, qui est une solution de KOH concentrée. La différence avec la pile de

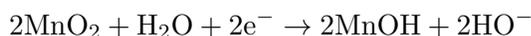


Leclanché, plus ancienne, est la présence de cet électrolyte alcalin, d'où le nom donné à cette pile.

L'oxydation anodique est celle du zinc :



Sur la cathode, le bioxyde de manganèse est réduit :



La réaction globale de la pile est :



Une caractéristique importante de la pile est sa force électromotrice (f.e.m.), qui est la tension à ses bornes lorsque le courant est nul (inférieur au mA en pratique). Elle est maximale lorsque la pile est neuve, ou lorsque l'accumulateur est rechargée, puis elle décroît progressivement lorsque la pile débite. Par exemple, la force électromotrice d'une pile alcaline est d'environ 1,5 V.

On considère que la pile devient inutilisable lorsque sa f.e.m. passe en dessous d'une certaine valeur, 0,9 V pour une pile alcaline. La quantité de charge débitée par la pile entre son début de vie et cet état est la capacité de la pile. La capacité est généralement donnée en mAh. La capacité est proportionnelle à la taille de la pile. Pour une pile alcaline au format AA, elle est environ $Q = 2000$ mAh. En pratique, la capacité dépend de l'intensité du

courant débité et de la température. Un fort courant et une faible température réduisent très fortement la capacité.

Il faut aussi noter que les piles, et surtout les accumulateurs, se déchargent lentement même si aucun courant n'est débité. Ce phénomène est appelé autodécharge. Les piles au lithium ont une autodécharge beaucoup plus faible que les piles alcalines.

27.1.2 Thermodynamique

Force électromotrice et enthalpie libre

Le système considéré est la pile, qui englobe les électrodes et l'électrolyte. On suppose qu'il évolue assez lentement pour que sa température et sa pression restent constantes. Soit une transformation élémentaire au cours de laquelle la pile fournit au circuit extérieur (par exemple une résistance R) un travail δW .

D'après le premier principe de la thermodynamique :

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

Il faut tenir compte ici d'un travail supplémentaire d'origine électrique : $\delta W_e = edq$

d'où

$$dU = -P_{ext}dV + edq + \delta Q$$

D'après le second principe de la thermodynamique

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_c$$

On en déduit

$$\delta Q = T_{ext}(dS - \delta S_c)$$

En réinjectant dans l'équation donnée par le premier principe :

$$dU = -P_{ext}dV + T_{ext}dS - T_{ext}\delta S_c + edq$$

Pour une évolution à T_{ext} et P_{ext} , on utilise le potentiel thermodynamique adapté soit l'enthalpie libre :

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = (P - P_{ext})dV - (T - T_{ext})dS - T_{ext}\delta S_c + edq = -T_{ext}\delta S_c + edq$$

Donc

$$dG - edq = -T_{ext}\delta S_c \leq 0$$

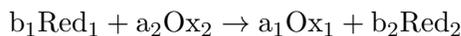
Finalement

$$dG \leq \delta W_e$$

La création d'entropie δS_c augmente avec la vitesse des réactions électrochimiques, c'est-à-dire avec le courant électrique i . Dans ce paragraphe, on considère la limite d'une transformation réversible, c'est-à-dire la limite $i \rightarrow 0$:

$$dG^{rev} = -\delta W$$

Pour calculer cette variation d'enthalpie libre, on suppose que le seul phénomène à prendre en compte est la réaction globale de la pile :



En réalité, il peut être nécessaire de prendre en compte les phénomènes se déroulant dans la jonction, mais ils sont négligeables si la pile est bien conçue. La dissipation électrique est négligeable car l'intensité du courant tend vers zéro.

À température et pression constantes, la variation d'enthalpie libre est proportionnelle à l'avancement de la réaction

$$dG^{rev} = \Delta_r G(\xi, T, P) d\xi$$

où l'on a introduit la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport à l'avancement, appelée enthalpie libre de réaction. La quantité de charge transférée entre les deux électrode est liée à l'avancement par la loi de Faraday :

$$dq = n\mathcal{F}d\xi$$

Cette charge électrique traverse la résistance R du circuit externe dans le sens du champ électrique puisque la différence de potentiel u est positive. Le travail qu'elle reçoit, qui est fourni par la pile, est donc :

$$\delta W = u dq = un\mathcal{F}d\xi$$

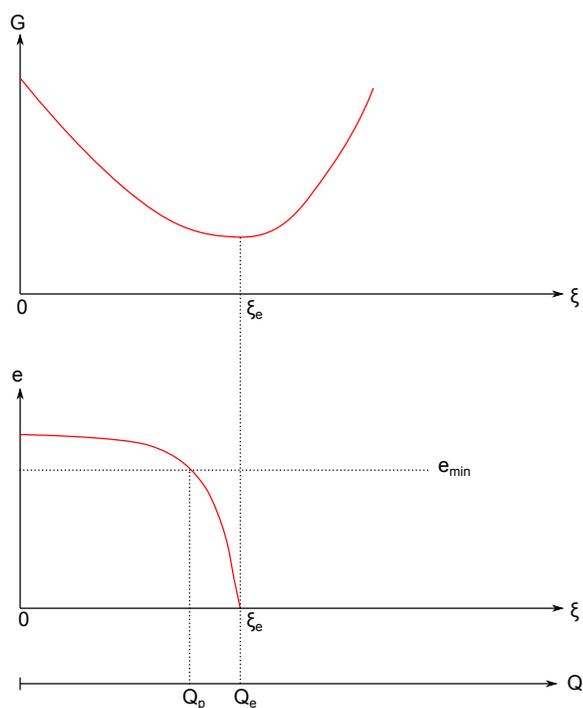
La tension u lorsque le courant tend vers zéro (lorsque la résistance R tend vers l'infini) est par définition la force électromotrice de la pile, appelée aussi tension à vide :

$$e = \lim_{i \rightarrow 0} u$$

On obtient finalement une relation entre l'enthalpie libre de la réaction globale et la force électromotrice :

$$\Delta_r G(\xi, T, P) = -n\mathcal{F}e(\xi, T, P)$$

Une pile neuve (ou un accumulateur chargé) est loin de l'équilibre. Au cours de la décharge, l'avancement de la réaction augmente. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la pile est déchargée. La figure suivante montre l'évolution de l'enthalpie libre de la pile et de la force électromotrice en fonction de l'avancement.



La capacité maximale théorique de la pile est la quantité de charge débitée lorsque l'équilibre est atteint :

$$Q_e = n\mathcal{F}\xi_e$$

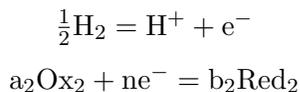
Pour une pile alcaline, la force électromotrice décroît progressivement au cours de la décharge. Pour une pile au lithium, la décroissance est très faible pendant presque toute la décharge et se fait seulement à l'approche de l'équilibre. Dans tous les cas, il y a en pratique une force électromotrice minimale e_{min} en dessous de laquelle on ne descend pas, soit parce que la pile est alors inutilisable, soit parce que la technologie impose de ne pas décharger complètement (par exemple pour un accumulateur Li-ion).

La quantité de charge Q_p correspondante est la capacité pratique (ou capacité disponible), donnée par le constructeur pour une pile neuve ou un accumulateur complètement chargé.

En pratique, la capacité dépend bien sûr de la tension e_{min} adoptée pour la définir, mais aussi de l'intensité du courant. Une pile utilisée avec un appareil nécessitant plus de courant a une capacité plus faible, en raison de l'augmentation des phénomènes irréversibles.

Potentiel d'oxydoréduction d'un couple

Pour définir ce potentiel, on fait appel à une demi-pile virtuelle appelée électrode standard à hydrogène (ESH). Dans cette demi-pile, le couple est H^+/H_2 et les activités de H^+ et H_2 sont égales à 1. L'autre demi-pile (électrode 2) est constituée d'un couple Ox_2/Red_2 . Les deux réactions sont :

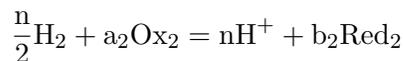


On ne sait pas a priori dans quel sens se font les réactions. Soit $U = U_2 - U_1$ la différence de potentiel entre les deux électrodes, à courant nul. U est la force électromotrice de la pile, éventuellement négative (si Red_2 est oxydé). Le potentiel d'oxydoréduction du couple Ox_2/Red_2 est, par définition, la force électromotrice de cette pile :

$$E_{Ox_2/Red_2}^{eq} = U_2 - U_1$$

Dans cette notation, l'exposant eq indique que l'électrode est à l'équilibre, c'est-à-dire que le courant est nul (mais la réaction globale n'est pas à l'équilibre).

La réaction globale est :



La relation entre l'enthalpie libre de cette réaction et la f.e.m. de la pile est :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\text{eq}}$$

On écrit alors l'enthalpie libre de la réaction en fonction de son enthalpie libre standard et des activités :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Red}_2}^{b_2}}{a_{\text{Ox}_2}^{a_2}} \right)$$

Le quotient de réaction est en fait celui de la demi-équation de réduction du couple ; il y a éventuellement d'autres espèces dans ce quotient. En en déduit la relation suivante :

$$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\text{eq}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0(T) + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Red}_2}^{b_2}}{a_{\text{Ox}_2}^{a_2}} \right)$$

On obtient ainsi la formule de Nernst pour le potentiel du couple.

Il faut bien comprendre que ce potentiel est mesuré lorsque la pile ne débite aucun courant, c'est-à-dire lorsque les électrodes sont à l'équilibre. Dans une expérience à trois électrodes, le potentiel d'équilibre (ou potentiel de Nernst) est celui de l'électrode lorsque le courant est nul.

27.1.3 Cinétique

La vitesse des transformations à l'intérieur de la pile intervient dès lors que le courant débité n'est plus négligeable. La vitesse globale résulte de :

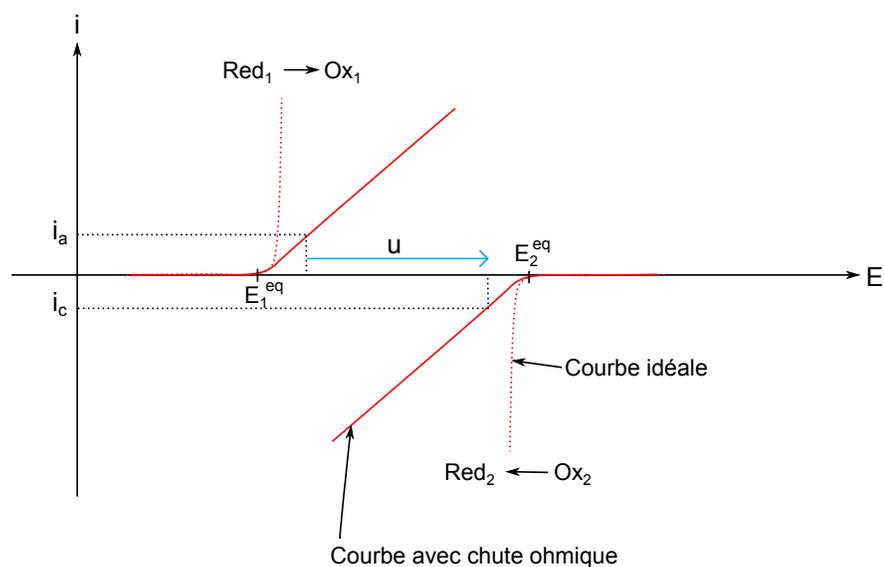
- La vitesse des réactions électrochimiques.
- La vitesse de migration des ions d'une électrode à l'autre, qui réalise le courant électrique dans la pile.

Les couples redox utilisés doivent être rapides, ce qui signifie que la vitesse doit être limitée par la migration des ions. De plus, les espèces électroactives doivent être si possible déjà présentes à proximité des électrodes, pour que la diffusion ne soit pas nécessaire.

Par exemple pour la pile Zn – MnO₂ alcaline, le zinc constitue l'anode et le bioxyde de manganèse constitue la cathode. La conduction ionique entre les deux électrodes est assurée par les ions OH⁻ et K⁺. Les ions OH⁻ sont créés à la cathode et migrent vers l'anode (sous l'e et du champ électrique) où ils participent à l'oxydation du zinc.

D'une manière générale, le principal facteur qui limite la vitesse de réaction est la résistance de l'électrolyte.

Les courbes courant-potential permettent de prévoir le point de fonctionnement d'une pile, sachant que le courant cathodique doit être égal et opposé au courant anodique. Cependant, il faut tenir compte de la chute de tension ohmique due à la résistance de l'électrolyte. Une courbe courant-potential théorique ne tient pas compte de cet e et, qu'il faut donc ajouter sur les courbes comme montré sur la figure suivante. La chute de tension ohmique est proportionnelle au courant.



Lorsque le courant tend vers zéro, les potentiels des deux électrodes tendent vers leur potentiel d'équilibre respectifs (potentiel de Nernst), car les couples sont rapides. La force électromotrice de la pile est donc :

$$e = E_2^{eq} - E_1^{eq}$$

On remarque que les courbes ci-dessus représentent l'état de la pile au début de la décharge. Au cours de celle-ci, les potentiels d'équilibre se rapprochent.

Lorsque les couples sont rapides, la surtension pour un courant donné est due à la résistance de l'électrolyte. On peut donc écrire :

$$u = e - ri$$

où r est la résistance interne de la pile. La résistance interne provient surtout de la résistance de l'électrolyte. Elle est d'autant plus faible que la concentration en ions est grande et que ces ions sont mobiles dans l'électrolyte. D'autres facteurs interviennent, comme la taille des électrodes et la résistance de la jonction qui sépare les deux demi-piles. Le courant de court-circuit est par définition le courant qui serait débité par la pile si $u = 0$:

$$i_{cc} = \frac{e}{r}$$

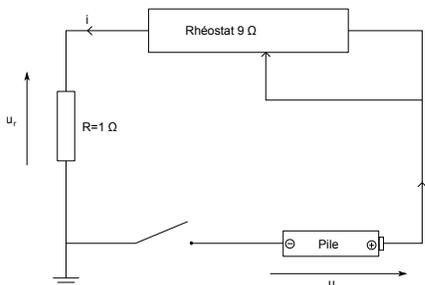
En pratique, on ne doit jamais réaliser un court-circuit avec un accumulateur, car cela peut provoquer une surchauffe très importante, voire sa destruction.

27.1.4 Caractéristiques électriques

Les caractéristiques électriques d'une pile ou d'un accumulateur les plus importantes sont :

- La force électromotrice de la pile (ou tension à vide) lorsqu'elle est neuve, ou celle de l'accumulateur lorsqu'il est chargé.
- La capacité.
- La courbe de décharge, donnant la force électromotrice en fonction de la charge fournie.
- La résistance interne.

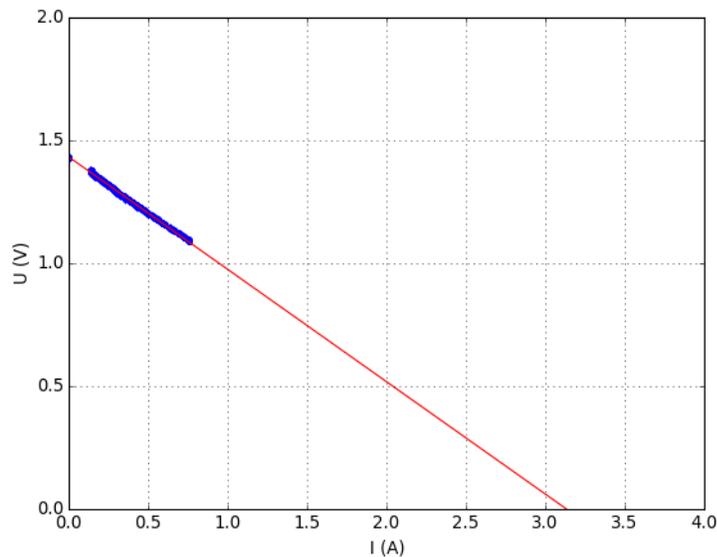
Ces caractéristiques peuvent dépendre fortement de la température.



Le montage ci-dessus permet d'obtenir la courbe courant-tension d'une pile.

Le rhéostat permet de faire varier le courant débité par la pile. La résistance R permet de mesurer le courant. La résistance totale du circuit doit être au plus de quelques ohms, car la résistance interne de la pile est inférieure à $1\ \Omega$. Les tensions $u_r = Ri$ et u sont mesurées avec deux voltmètres ou avec une carte d'acquisition.

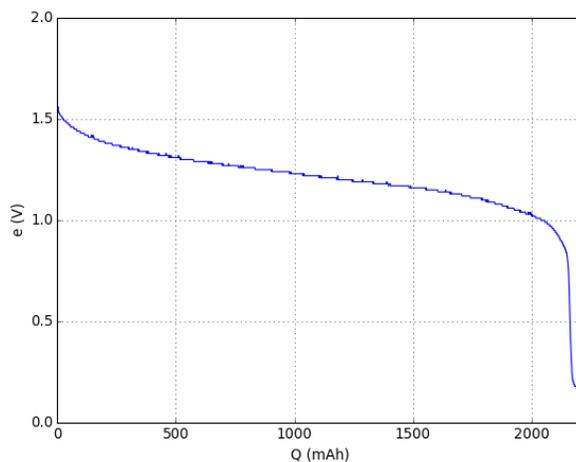
Voici les résultats obtenus pour une pile alcaline AA (usagée), avec une régression linéaire pour obtenir la résistance interne :



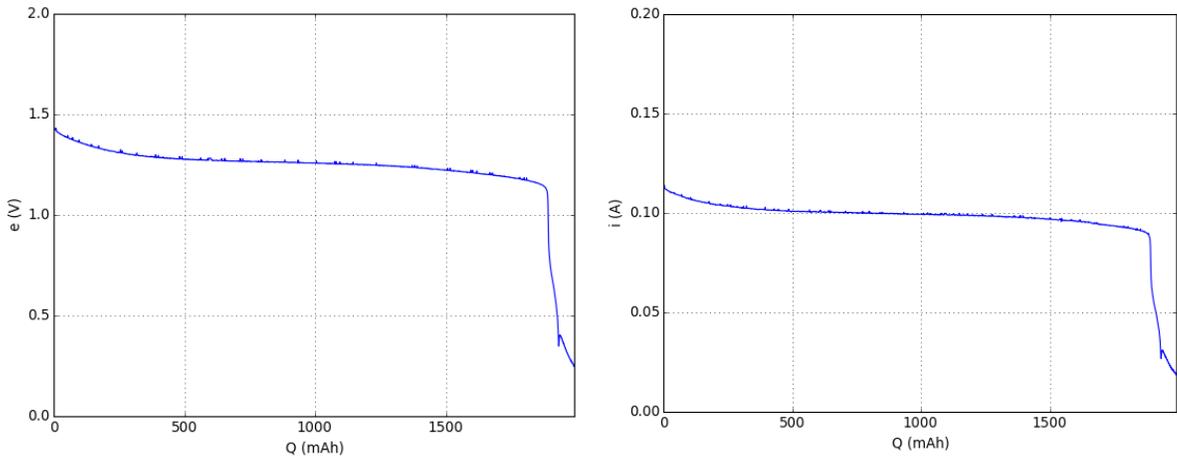
En pratique, une pile de ce type est utilisée avec des courants de quelques dizaines de mA et la chute de tension est de l'ordre du dixième de volt.

204 Chimie de chimie n° 27. Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Voici une courbe de décharge d'une pile alcaline (pas neuve) :



Voici la courbe de décharge d'un accumulateur Ni-MH venant d'être réchargé et la courbe de courant correspondante :



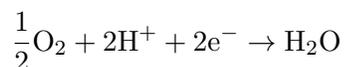
L'accumulateur est marqué 2600 mAh, mais pour un courant de décharge de 25 mA. Ici, le courant de décharge est de 100 mA, ce qui explique sa capacité réduite. On remarque que la fem se stabilise à environ 1,2 V et reste constante pendant presque toute la décharge. La valeur 1,2 V est marquée sur la pile. Par comparaison, la pile alcaline a une décroissance beaucoup plus marquée de sa fem.

27.1.5 Piles à combustibles

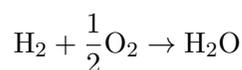
Dans une pile ou un accumulateur, les réactifs sont intégrés dans le boîtier lors de la fabrication. Dans une pile à combustible, ils sont apportés de l'extérieur pendant l'utilisation. L'exemple le plus connu est la pile à hydrogène. Le combustible est l'hydrogène, qui est oxydé à l'anode :



Les protons produits diffusent jusqu'à la cathode, où l'oxygène (provenant de l'air) est réduit :



La réaction globale est donc la combustion de l'hydrogène, une des réactions les plus exothermiques qui soit :



Cette réaction est d'ailleurs explosive, c'est pourquoi l'hydrogène doit être stocké avec soin.

Si l'on suppose que les gaz ont une pression partielle de 1 bar, les potentiels d'équilibre des deux électrodes (formule de Nernst) sont :

$$E_1^{eq} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} = -0,06\text{pH}$$

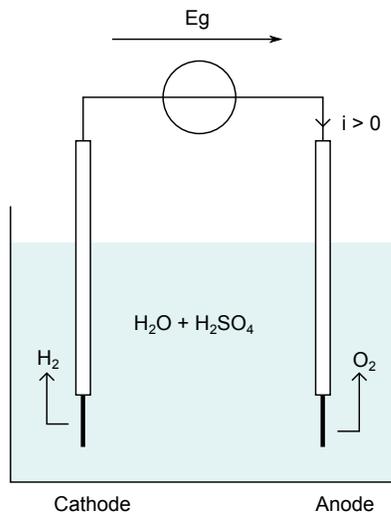
$$E_2^{eq} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \sqrt{p_{\text{O}_2}} [\text{H}^+]^2$$

27.2 Electrolyse

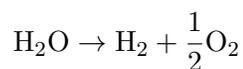
27.2.1 Cinétique de l'électrolyse

Une électrolyse est une conversion d'énergie électrique en énergie chimique. Au cours d'une électrolyse, le générateur qui fournit l'énergie applique entre les deux électrodes une tension qui permet aux réactions électrochimiques de se faire, bien que la réaction globale soit non spontanée.

Considérons l'exemple de l'électrolyse de l'eau. Elle peut se faire très simplement en laboratoire, à condition d'ajouter des ions pour augmenter la conductivité électrique de l'eau. On peut par exemple utiliser une solution d'acide sulfurique.



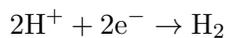
L'eau est oxydée à l'anode, réduite à la cathode. La réaction globale est :



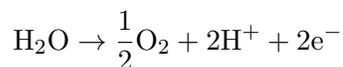
qui est la réaction inverse de la combustion de l'hydrogène. Dans les conditions normales de température et de pression, cette réaction ne se fait pas du tout spontanément. Le générateur force la réaction à se faire.

Pour étudier l'électrolyse de l'eau, considérons la courbe courant-potentiel obtenue avec un montage à trois électrodes, pour une solution d'acide sulfurique à 0,5 mol/L.

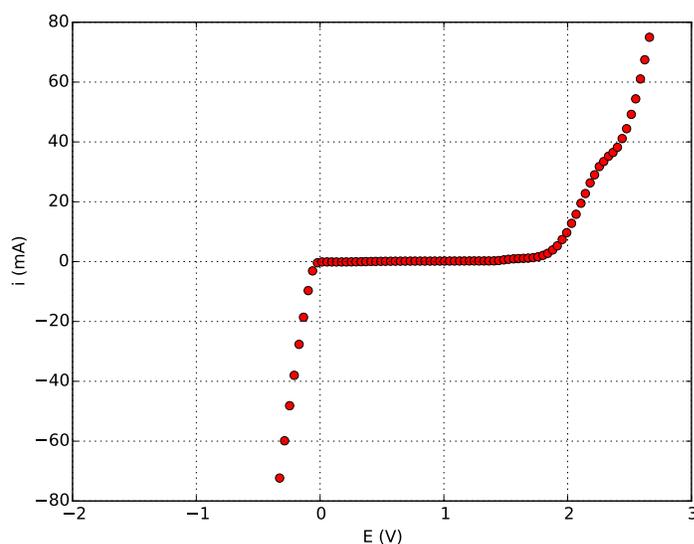
La réduction cathodique est :



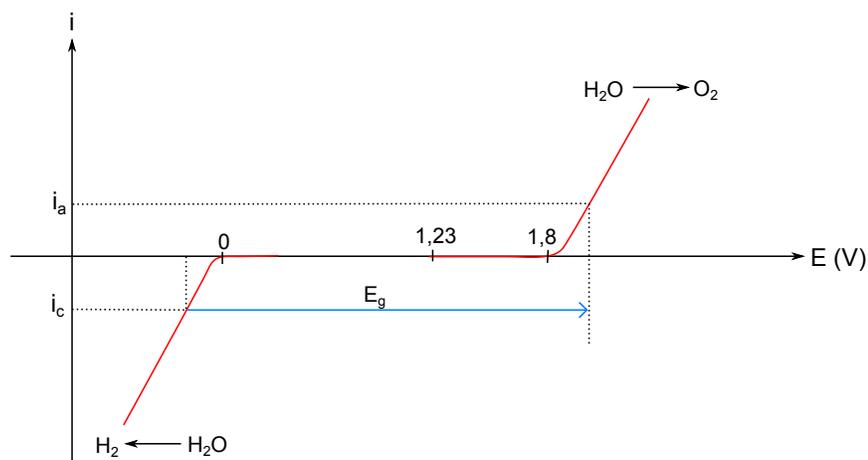
Dans la branche anodique, on observe deux vagues. La première correspond à l'oxydation de l'eau :



la seconde est l'oxydation de SO_4^{2-} en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.



Le pH de la solution est très proche de zéro. En supposant des pressions partielles en hydrogène et en oxygène de l'ordre de 1 bar, les potentiels d'équilibre peuvent être estimés à 0,0 V pour le couple H^+/H_2 , à 1,23 V pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. On voit donc que la réduction de l'eau sur le platine est très rapide. En revanche, l'oxydation de l'eau est très lente, avec une surtension pour déclencher la réaction de l'ordre de 0,5 V. La figure suivante montre comment obtenir le point de fonctionnement pour l'électrolyse, sachant que le courant anodique est opposé au courant cathodique :



Lorsqu'un des couples est lent, la tension minimale qu'il faut appliquer pour faire l'électrolyse est donc supérieure à la différence des potentiels de Nernst des couples.

Si l'électrolyse est réalisée avec la même disposition des électrodes que lors de l'obtention de la courbe courant-potentiel, celle-ci prend en compte la chute de tension ohmique.

La tension que le générateur doit appliquer pour faire l'électrolyse s'écrit :

$$E_g = u = (E_2^{eq} - E_1^{eq}) + (\eta_A - \eta_C) + ri$$

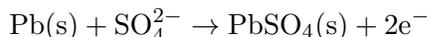
où η_A et η_C sont les surtension due à la lenteur des deux réactions aux électrodes, et r la résistance interne de l'électrolyte entre les deux électrodes. Pour une électrolyse industrielle, celle-ci doit être réduite au maximum en augmentant la concentration en ions et en rapprochant les électrodes.

27.2.2 Recharge d'un accumulateur

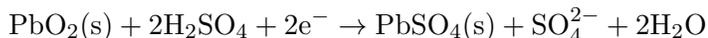
Un accumulateur est une pile qui peut être rechargée par électrolyse. Voyons comme exemple l'accumulateur au plomb, utilisé dans les voitures à moteur thermique, pour alimenter le démarreur électrique, ou pour faire fonctionner les appareils électriques lorsque la voiture est à l'arrêt. Une batterie de voiture est constituée de plusieurs accumulateurs au plomb branchés en série. Elle est rechargée par un alternateur (avec redresseur) entraîné par le moteur.

Les deux électrodes sont en plomb. L'une est recouverte d'une couche d'oxyde de plomb. Elles sont plongées dans une solution d'acide sulfurique concentré (environ 2 mol/L).

L'oxydation anodique est :



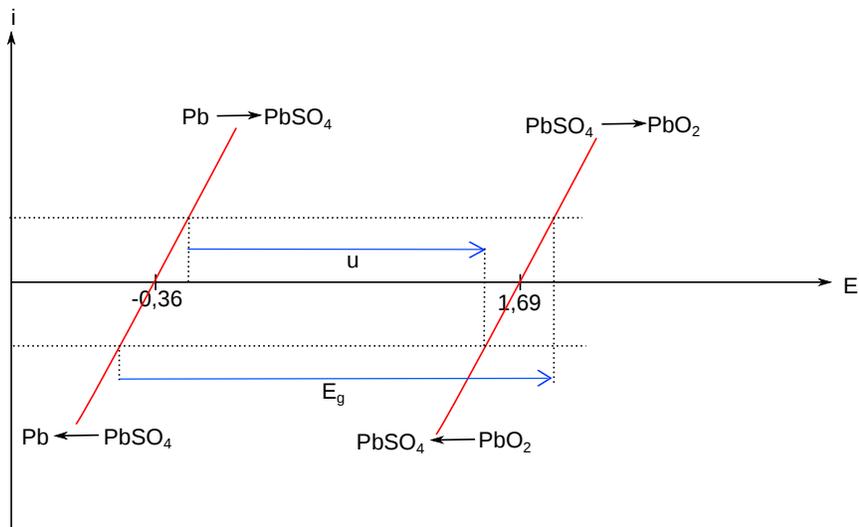
La réduction cathodique est :



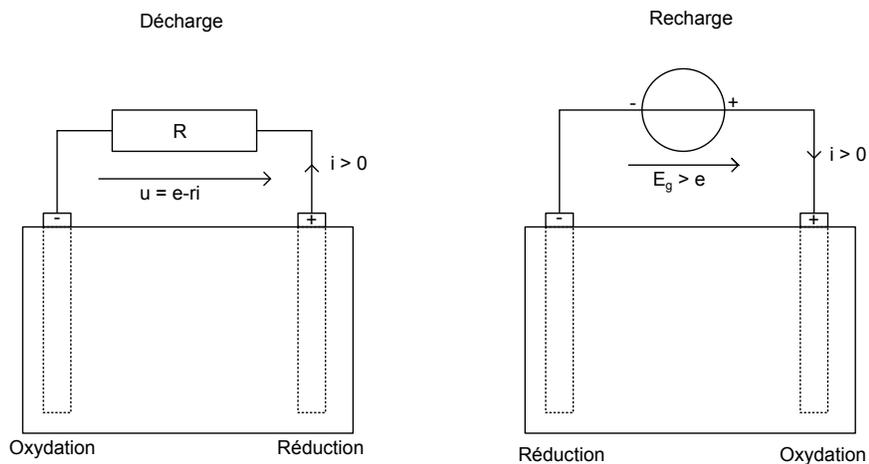
Les espèces des couples sont solides, ce qui fait qu'il n'est pas nécessaire de séparer les deux demi-piles. Les potentiels standard sont 1,69 V pour le couple $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$, - 0,36 V pour le couple PbSO_4/Pb . Les réactions sont rapides, et la force électromotrice maximale est donc environ $e = 2,1$ V.

Les réactions qui ont lieu lors de la recharge sont les réactions inverses des précédentes. Sur la première électrode (l'anode lors de la décharge), le sulfate de plomb est réduit en plomb. Sur la seconde (la cathode lors de la décharge), le sulfate de plomb est oxydé en oxyde de plomb.

La figure suivante représente les courbes courant-potentiel et les points de fonctionnement de la décharge et de la recharge.



On remarque que le générateur extérieur doit avoir sa borne positive branchée sur la borne positive de l'accumulateur. Pour recharger la batterie d'une voiture avec une autre voiture, il faut donc relier les pôles des deux batteries plus d'une part, les pôles moins d'autre part.



Pour que la recharge se fasse, la force électromotrice du générateur doit être en permanence supérieure à celle de l'accumulateur.

400 *Année de chimie n° 27.* **Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique**

Leçon de chimie n° 28

Solubilité



Bibliographie

- *H-prépa* : Chimie PCSI, Duruphty, Hachette
- *Chimie 1ère année PCSI*, Grécias, Tec et Doc
- *Des expériences de la famille Réd-Ox*, Brénon-Audat, p. 105
- *Florilège de chimie pratique*, Daumarie, p. 139
- *Chimie physique expérimentale*, Fosset, p. 101
- *Chimie générale*, Le Maréchal, p. 224
- *Chimie PCSI*, Vuibert, p. 661
- *Chimie PCSI*, Ellipses, p. 412
- *Chimie PCSI*, Dunod, p. 387, 876

28.1 Solubilité et produit de solubilité

28.1.1 Solubilité

La solubilité est la capacité d'une substance, appelée soluté, à se dissoudre dans une autre substance, appelée solvant, pour former un mélange homogène appelé solution. Autrement dit, c'est la quantité maximale que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau. Cette solubilité ne dépend que de la nature du composé et de la température.

On note s la solubilité que l'on exprime en mol.L^{-1} ou g.L^{-1} .

On considère une substance peu soluble quand $s < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

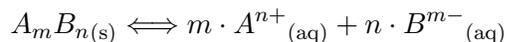
Exemples :

Pour le sel, $s = 350 \text{ g.L}^{-1}$ ou $6 \text{ mol.L}^{-1} > 10^{-2}$. Le sel est très soluble.

Pour le chlorure d'argent, $s = 1,4 \text{ mg.L}^{-1}$ ou $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < 10^{-2}$. Le chlorure d'argent est peu soluble.

28.1.2 Produit de solubilité

Le produit de solubilité est dans le cas d'un composé solide ionique la constante d'équilibre de la réaction de dissolution. Cette constante est notée $K_s(T)$. Elle ne dépend que de la température T et en général elle augmente avec celle-ci. Soit la réaction suivante :



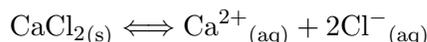
Le produit de solubilité K_s est donné par la relation :

$$K_s = (a_{A^{n+}})^m \times (a_{B^{m-}})^n$$

avec $a_{A^{n+}}$ et $a_{B^{m-}}$ les activités des espèces ioniques. Aux faibles concentrations, on peut confondre activité et concentration. Plus le K_s est faible, plus la substance est insoluble. Plus le K_s est faible, plus la substance est insoluble.

Exemples :

Pour le chlorure de calcium,



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2$$

Pour le phosphate de calcium,



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

On définit par ailleurs,

$$pK_s = -\log K_s$$

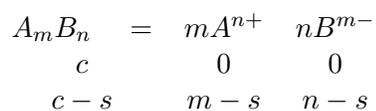
Un composé peu soluble est donc peu dissocié, il est caractérisé par un K_s faible et un pK_s élevé.

Exemples de K_s et pK_s à 25 °C.

Composé	K_s	$pK_s = -\log(K_s)$
AgCl	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,7
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,3
AgI	$6,3 \cdot 10^{-17}$	16,2
Ag ₂ CrO ₄	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,0
Fe(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$	15,1
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,9
Fe(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-38}$	38,0
PbI ₂	$6,3 \cdot 10^{-9}$	8,2
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,6
HgI ₂	$5,0 \cdot 10^{-29}$	28,3
HgS	$1,0 \cdot 10^{-52}$	52

28.1.3 Relation entre solubilité et produit de solubilité

La solubilité s est fonction du produit de solubilité et varie dans le même sens.



Le produit de solubilité s'écrit :

$$K_s = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = m^m \cdot n^n \cdot s^{m+n}$$

D'où l'expression de la solubilité :

$$s = \left(\frac{K_s}{m^m \cdot n^n} \right)^{\frac{1}{m+n}}$$

Exemples :

Pour le chlorure d'argent,



$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s^2 = 2.10^{-10}$$

$$s = \sqrt{K_s} = 1,4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour le chromate d'argent,



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = s^2 = 2.10^{-10}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

La relation entre K_s et s dépend des coefficients stoechiométriques de la réaction. Si l'électrolyte est peu soluble, K_s est faible et pK_s élevé mais l'ordre des solubilités n'est pas nécessairement celui des K_s .

Exemple :

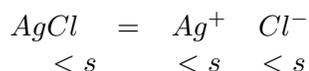
$pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) > pK_s(\text{AgCl})$ pourtant Ag_2CrO_4 est plus soluble ($s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) > s(\text{AgCl})$) car K_s de dimensions différente.

28.2 Conditions de précipitation

28.2.1 Dissolution d'un électrolyte peu soluble

Equilibre dans le sens de la dissolution d'un solide :

- Soit la quantité introduite par litre de solution est inférieure à s : alors tout se dissout, il n'y a pas de précipitation donc pas d'équilibre.



Exemple :

Pour 10^{-5} mol de AgCl, $s(\text{AgCl}) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tout AgCl est dissout, sous forme Ag^+ et Cl^- avec $[Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Soit la quantité introduite par litre de solution est supérieure à s : tout ne se dissout pas, la solution est saturée. L'excès précipite, il y a équilibre.

Exemple :

Pour $5 \cdot 10^{-5}$ mol de AgCl dans 1 L d'eau. $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol est solubilisé. Le reste $3,6 \cdot 10^{-5}$ mol reste solide.

28.2.2 Formation d'un électrolyte peu soluble

Equilibre dans le sens de la formation de l'électrolyte à partir de ses ions.

- Soit les concentrations en sont trop faibles, tout est soluble, la solution n'est pas saturée. Il n'y a pas de précipité.

Exemple :

10^{-6} mol de Ag^+ et 10^{-5} mol de Cl^- dans 1 L d'eau.

Alors $[Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-11} < K_s = 2 \cdot 10^{-10}$. Pas de précipitation.

- Soit : quand le produit des concentrations atteint la valeur du K_s , la solution est saturée, il y a précipitation.

Exemple :

10^{-4} mol de Ag^+ et 10^{-3} mol de Cl^- dans 1 L d'eau.

Alors $[Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-7} > K_s = 2 \cdot 10^{-10}$

L'excès précipite jusqu'à ce que $[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_s$

28.3 Variation de la solubilité

28.3.1 Variation avec la température

En général, la solubilité augmente avec la température.

28.3.2 Effet d'ion commun

Dans l'eau pure :

Si la solution contient une source supplémentaire de Cl^- ou Ag^+ , la solubilité change. L'addition de Cl^- ou Ag^+ entraîne un déplacement d'équilibre vers la gauche, donc vers la précipitation, la solubilité diminue.

Exemple :



Une source de Ag^+ : AgCl donc $[\text{Ag}^+] = s'$

Deux sources de Cl^- : AgCl pour s' et NaCl pour $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\begin{array}{ccc} \text{AgCl} & = & \text{Ag}^+ \quad \text{Cl}^- \\ s' & & 0 \quad 0,1 \\ 0 & & s' \quad s' + 0,1 \end{array}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s'(s' + 0,1)$$

$s(\text{AgCl}) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau pure. et $s' < s$.

Donc $K_s \simeq s' \times 0,1$ donc $s' = \frac{K_s}{0,1} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

La solubilité d'un électrolyte dans une solution contenant l'un de ses ions est plus faible que dans l'eau pure. C'est l'effet d'ion commun.

28.3.3 Compétition entre réactions de précipitation

Si on introduit un ion pouvant former des précipités avec deux autres ions différents on peut avoir des précipitations simultanées mais aussi des précipitations successives permettant la séparation des ions.

Exemple : séparation des halogènes Cl^- et I^- par argentimétrie



On a $s(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$



On a $s(\text{AgI}) = \sqrt{K_s} = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

$s(\text{AgI}) < s(\text{AgCl})$ donc AgI précipite en premier.

Ensuite AgCl va précipiter. Pour quelle valeur de $[\text{Ag}^+]$ commence-t-il à précipiter ?

Il y a précipitation quand $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ atteint $K_s(\text{AgCl})$.

Donc quand $[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{2 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 10^{-2}} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

Que reste-t-il en I^- quand $[\text{Ag}^+] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$?

$[\text{I}^-] = \frac{K_s(\text{AgI})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{8 \cdot 10^{-17}}{10^{-8}} = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$.

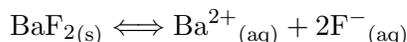
Il en reste très peu par rapport à la concentration initiale ($2 \cdot 10^{-2}$). La précipitation des I^- est pratiquement totale lorsque Cl^- commence à précipiter sous forme de AgCl. On peut donc séparer les deux ions.

28.3.4 Variation avec le pH

Lorsque les ions provenant d'un électrolyte peu soluble peuvent manifester des propriétés acido-basiques, la solubilité de l'électrolyte est fonction du pH de la solution.

Les applications pratiques de cet effet du pH sur la solubilité sont multiples : on peut citer par exemple la séparation et la récupération de métaux en solution. Les bases faibles formant des composés peu solubles peuvent être S^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- .

Exemple :

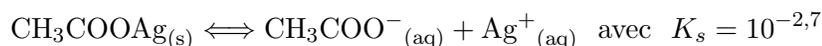


F^- est une base faible. En milieu acide, F^- sera consommé pour donner son acide conjugué (HF), l'équation est alors déplacée pour compenser la disparition de F^- , il va vers la

dissolution de BaF_2 . La solubilité d'un électrolyte à anion basique augmente en milieu acide.

Exemple :

Comment évolue la solubilité de l'acétate d'argent avec le pH ? On doit considérer les deux équilibres :



(on négligera ici l'effet de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau)

On voit que si le pH diminue, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente, donc $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ diminue, donc la solubilité augmente. La solubilité s de l'acétate d'argent est égale à la concentration en Ag^+ libre à l'équilibre (pour une solution saturée). En ce qui concerne les ions acétate, une fraction se protonera pour former CH_3COOH . La loi de conservation de la matière imposera donc, quel que soit le pH :

$$s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{Ag}^+]$$

$$s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}}$$

Etant donné que $K_s = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$K_s = \frac{s^2}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}}$$

$$s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)}$$

On peut envisager les deux cas limites suivants :

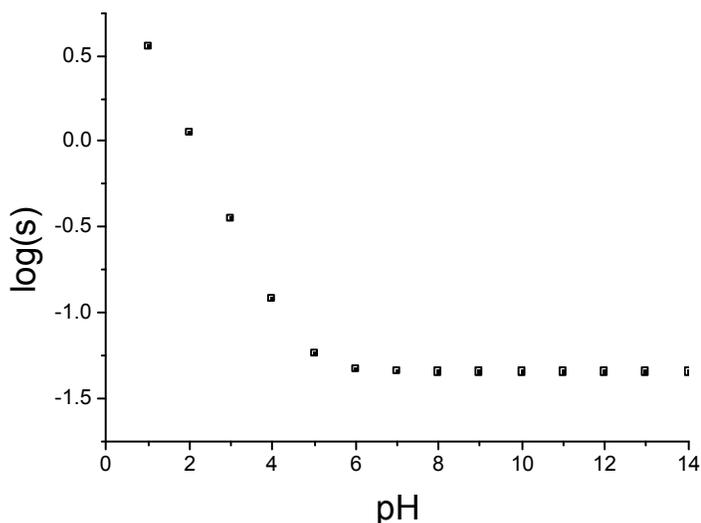
1er cas : $-\frac{[H_3O^+]}{K_a} \gg 1$ (vrai si $pH < pK_a - 1$) :

$$-\log s = \frac{1}{2}(pK_s + pH - pK_a) = -1,05 + 0,5pH$$

2ème cas : $-\frac{[H_3O^+]}{K_a} \ll 1$ (vrai si $pH > pK_a + 1$) :

$$-\log s = \frac{1}{2}pK_s = -1,35$$

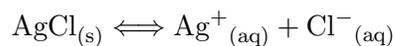
On peut ainsi tracer l'évolution de la solubilité en fonction du pH :



28.3.5 Solubilité et complexation

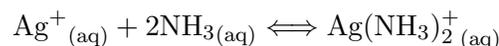
Lorsque le cation d'un électrolyte peu soluble est susceptible de donner des complexes, cette propriété peut être mise à profit pour provoquer la dissolution d'un précipité.

Exemple :



$$K_s(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

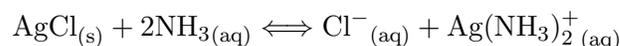
On ajoute un ligand NH_3 qui réagit avec Ag^+ pour former le complexe $Ag(NH_3)_2^+$



$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

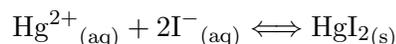
L'addition d'un excès de NH_3 va déplacer le deuxième équilibre vers la droite en consommant Ag^+ . Le premier équilibre va alors être déplacé vers la droite pour compenser cette disparition. Cela entraîne la dissolution de AgCl .

Equilibre global :

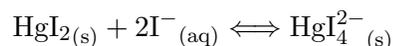


Remarque : il peut arriver qu'un cation et un anion puissent donner une réaction de complexation et une réaction de précipitation.

Exemple :



Excès de I^- : dissolution du précipité rouge et obtention d'une solution incolore :



On forme un complexe très stable.

Exemple : chlorure d'argent en milieu ammoniacal

Si on ajoute à un précipité de chlorure d'argent AgCl une quantité suffisante de NH_3 aqueux, le précipité disparaît par formation d'un ion complexe soluble :

Solubilité :

On peut étudier la variation de la solubilité s du chlorure d'argent avec la concentration en NH_3 . La solubilité s est égale à $[\text{Ag}^+]_{\text{total}}$ (concentration d'argent non précipité sous toutes ses total formes) et/ou à $[\text{Cl}^-]$:

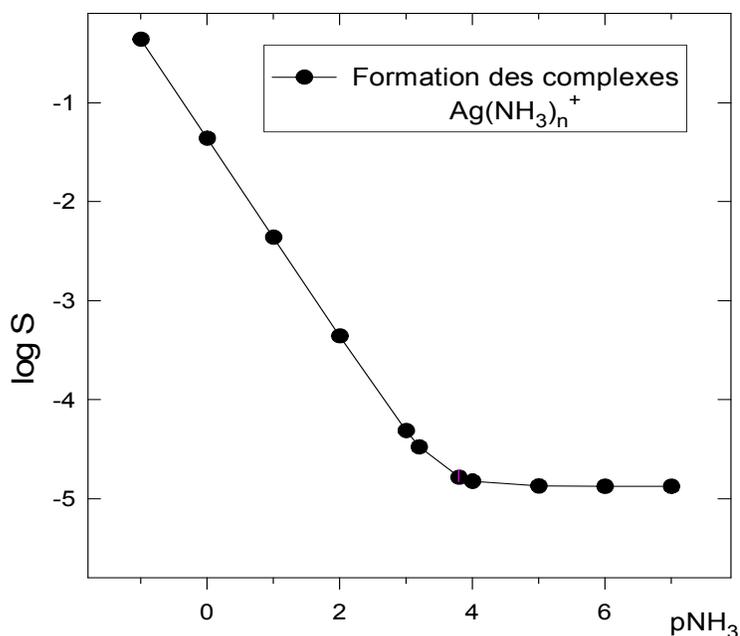
$$s = [\text{Ag}^+]_{\text{total}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$s = [Ag^+] \left(1 + \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+]} + \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]} \right) = [Cl^-]$$

$$s^2 = [Ag_{total}^+][Cl^-] = [Ag^+][Cl^-] \left(1 + \frac{[NH_3]}{K_{D1}} + \frac{[NH_3]^2}{K_{D1}K_{D2}} \right)$$

$$\log s = \frac{1}{2} \left(\log \left(1 + \frac{[NH_3]}{K_{D1}} + \frac{[NH_3]^2}{K_{D1}K_{D2}} \right) - pK_s \right)$$

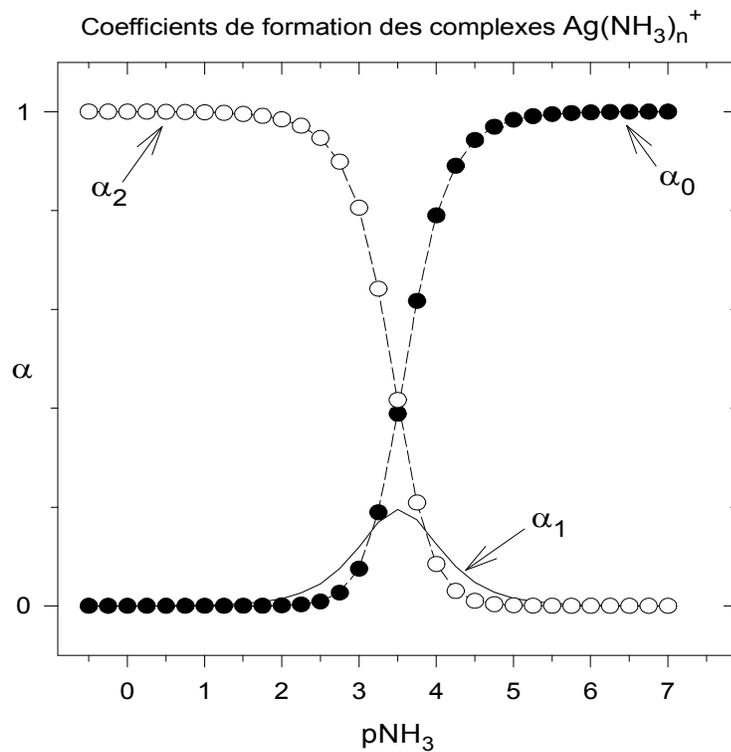
On trace $\log s = f(pNH_3)$



On constate bien que plus la concentration en NH₃ augmente (plus pNH₃ diminue), plus la solubilité d'AgCl augmente. On peut ainsi évaluer la quantité de NH₃ nécessaire à la dissolution d'une masse donnée de AgCl.

Etude des coefficients de formation des complexes :

$$pK_{D1} = 3,2, pK_{D2} = 3,83, c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



$$D = 1 + \frac{[\text{NH}_3]}{K_{D1}} + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_{D1}K_{D2}}$$

Donc

$$\alpha_0 = \frac{1}{D}, \quad \alpha_1 = \frac{[\text{NH}_3]}{DK_{D1}} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \frac{[\text{NH}_3]^2}{DK_{D1}K_{D2}}$$

On constate que le complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ participe peu ; dès que $[\text{NH}_3] > 10^{-2}$, l'argent se trouve sous la forme $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Cinétique électrochimique



Bibliographie

- *H-prépa chimie 2ème année PC**, Duruphty, Hachette
- *Chimie 2ème année PC**, Grécias, Tec et Doc
- *Electrochimie*, Miomandre, Dunod
- *Electrochimie*, Rochaix, Nathan
- *Electrochimie*, Lefrou, EDP sciences
- *Thermodynamique et cinétique électrochimiques*, Aronica, Ellipses

29.1 Cinétique des réactions électrochimiques

29.1.1 Relation entre vitesse et intensité

On considère une électrode siège de la demi-équation d'oxydo-réduction :



On note i l'intensité du courant électrique qui arrive dans l'électrode. On note $\mathcal{F} = 96,5 \times 10^3 \text{ C/mol}$ la constante de Faraday.

L'intensité du courant électrique i qui arrive dans l'électrode est liée à la vitesse de la réaction $v = \frac{d\xi}{dt}$

$$i = n\mathcal{F}v$$

où \mathcal{F} est la constante de Faraday.

Signe :

Si $i > 0$, alors $v > 0$: l'électrode est siège d'une oxydation ;

Si $i < 0$, alors $v < 0$: l'électrode est siège d'une réduction.

29.1.2 Facteurs cinétiques

L'intensité i dépend des mêmes facteurs que la vitesse des réactions chimiques :

- les concentrations des différents réactifs ;
- la température.

L'intensité i dépend en outre de facteurs propres aux réactions électrochimiques :

- la nature des électrodes ;
- l'aire et l'état de surface des électrodes ;
- la différence de potentiel entre les électrodes.

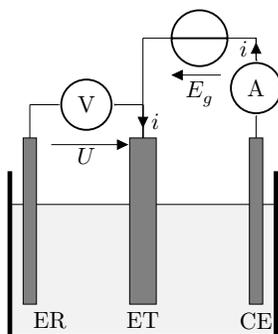
29.2 Courbes intensité-potentiel

29.2.1 Principe de l'étude

On mettra donc en œuvre le montage suivant avec trois électrodes.

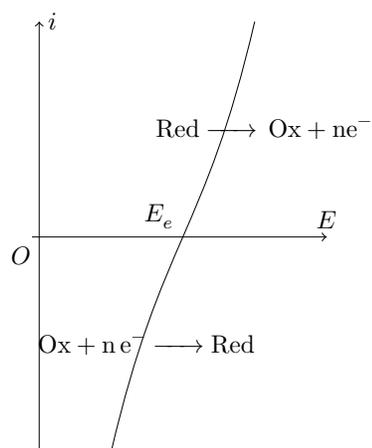
- L'électrode à étudier est notée ET (électrode de travail) : on note E le potentiel de cette électrode.
- Une électrode de référence (ER) reliée à l'électrode de travail par un voltmètre : l'intensité qui circule dans l'électrode de référence est donc très faible. Le potentiel de l'électrode de travail est : $E = U + E_r$

- Une électrode auxiliaire ou contre-électrode (CE) permet de fermer le circuit. Cette électrode est de taille suffisamment grande pour ne pas limiter le courant qui traverse le circuit.
- Un ampèremètre permet de mesurer l'intensité du courant électrique qui traverse l'électrode de travail et la contre-électrode.
- Un générateur de tension de force électromotrice E permet de changer le potentiel de l'électrode de travail.



29.2.2 Système rapide et système lent

Système rapide :



Lorsqu'un système est dit rapide, les réactions d'oxydoréduction ont lieu avec une vitesse importante dès que la force électromotrice du générateur diffère de celle de la pile électrochimique.

- Si $E = E_e$, le système est à l'équilibre : $i = 0$.
- Si $E > E_e$, $i > 0$ le système est siège d'une oxydation.
- Si $E < E_e$, $i < 0$ le système est siège d'une réduction.

On considère une électrode dont le potentiel d'équilibre est E_e . Si la pente de la courbe $i = f(E)$ est importante au voisinage de E , le système est dit rapide.

Système lent :

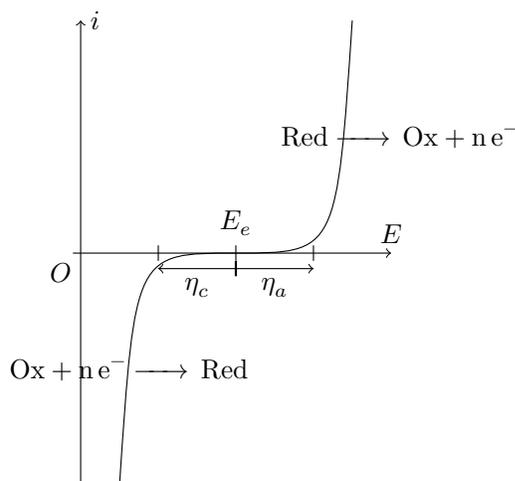
Lorsqu'un système est dit lent, les réactions d'oxydoréduction ont lieu avec une vitesse faible lorsque la force électromotrice du générateur diffère peu de celle de la pile électrochimique.

Si $E_g = E_e$, le système est à l'équilibre : $i=0$.

Si $E_c + \eta_c < E < E_e + \eta_a$, i est très faible, les réactions chimiques se font avec une vitesse très faible.

Si $E_g > E_e + \eta_a$, $i > 0$ le système est siège d'une oxydation.

Si $E_g < E_e + \eta_c$, $i < 0$ le système est siège d'une réduction.



On considère une électrode dont le potentiel d'équilibre est E_e . Si la pente de la courbe $i = f(E)$ est très faible au voisinage de E_e , le système est dit lent.

Un système lent est caractérisé par les surtensions anodique η_a et cathodique η_c

Par convention, la surtension anodique est positive, tandis que la surtension cathodique est négative :

$$\eta_a > 0 \text{ et } \eta_c < 0$$

Le caractère lent ou rapide d'un système dépend du couple oxydant-réducteur qui réagit et de la nature de l'électrode.

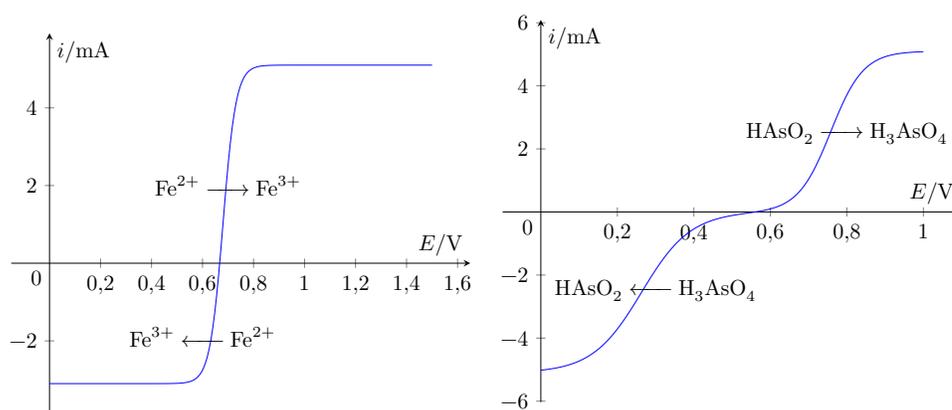
29.2.3 Diffusion limitante

Lorsque la différence entre la force électromotrice du générateur et la force électromotrice à vide de la pile est importante, on observe la formation d'un palier : l'intensité qui traverse l'électrode de travail n'évolue pratiquement pas avec la tension. Ce palier s'explique car le transfert de matière dans la solution n'est pas assez rapide pour alimenter les réactions chimiques.

De manière générale, le transfert de matière se fait par :

- diffusion : la concentration des espèces dissoutes n'étant pas uniforme, les espèces diffusent dans le solvant.
- convection : le solvant est mis en mouvement et il entraîne les réactifs.
- migration électrique : les espèces chargées migrent sous l'effet du champ électrique qui existe dans la solution.

Dans une faible couche au voisinage des électrodes, la solution est immobile. La diffusion est alors le phénomène limitant la vitesse de la réaction.

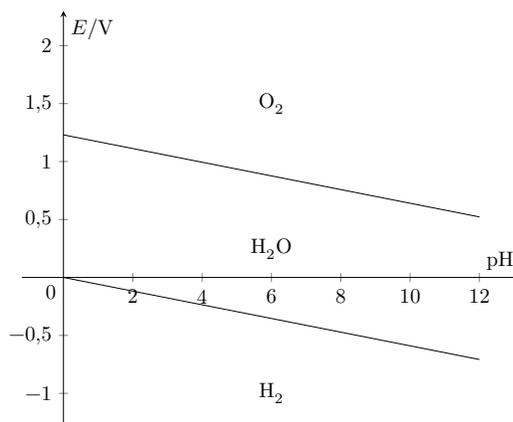


29.2.4 Vagues successives

Lorsque deux couples d'oxydoréduction sont présents dans l'électrolyte, ayant des potentiels standard bien distincts, on observe deux vagues d'oxydation successives. Utiliser la simulation courbe courant potentiel pour obtenir ce type de courbes.

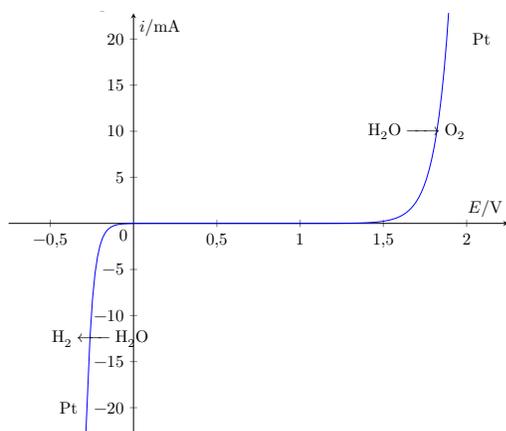
29.2.5 Limitation par le solvant

Aspect thermodynamique

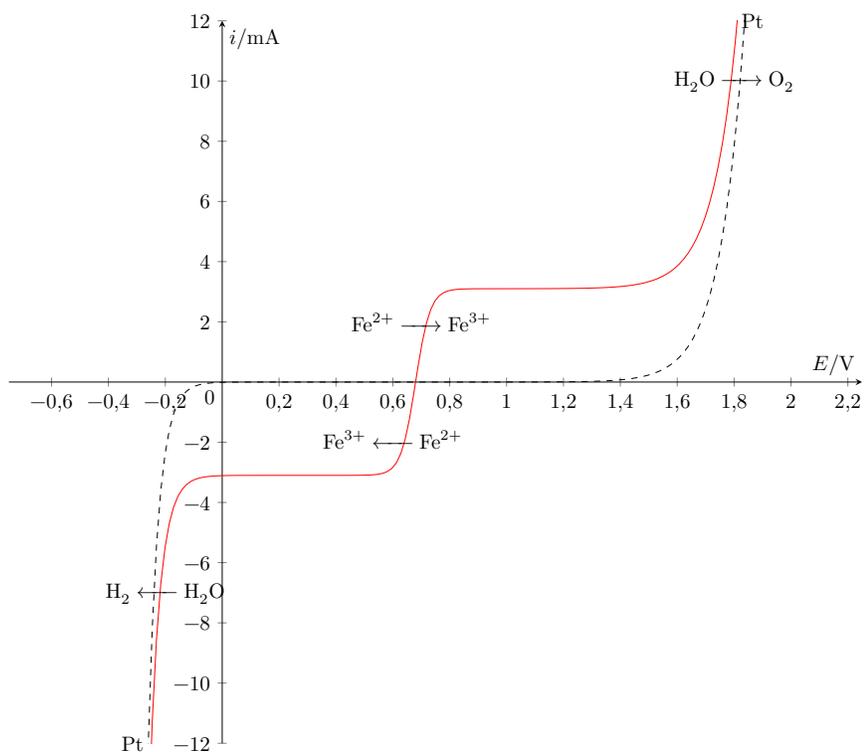


Aspect cinétique

La courbe ci-dessous représente la courbe intensité-potentiel de l'eau tracée en utilisant une électrode de travail en platine.



Courbe intensité-potentiel



29.3 Corrosion humide

29.3.1 Introduction

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'effet d'un agent oxydant gazeux ou en solution aqueuse.

La corrosion est dite humide si les agents oxydants sont en solution aqueuse, la corrosion est dite sèche sinon. Nous étudierons uniquement la corrosion humide dans la suite de ce chapitre.

Corrosion uniforme

La corrosion d'un métal est dite uniforme si toute la surface du métal est attaquée de la même façon et s'il n'y a pas de circulation d'électrons au sein du métal.

Cette situation est assez rare en pratique. On pourra l'observer lorsqu'une pièce métallique

est totalement immergée dans une solution aqueuse acide ou une solution aqueuse contenant du dioxygène dissout.

Corrosion différentielle

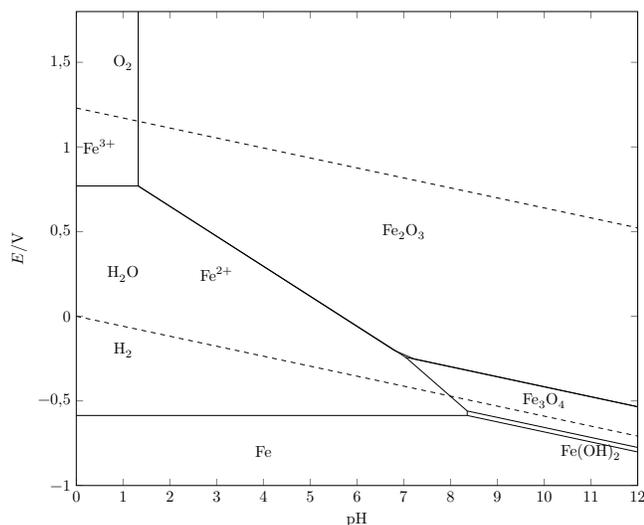
La corrosion d'un métal est dite différentielle si l'attaque s'exerce de façon différente en différents points de la surface du métal. Il y a alors une circulation d'électrons au sein du métal.

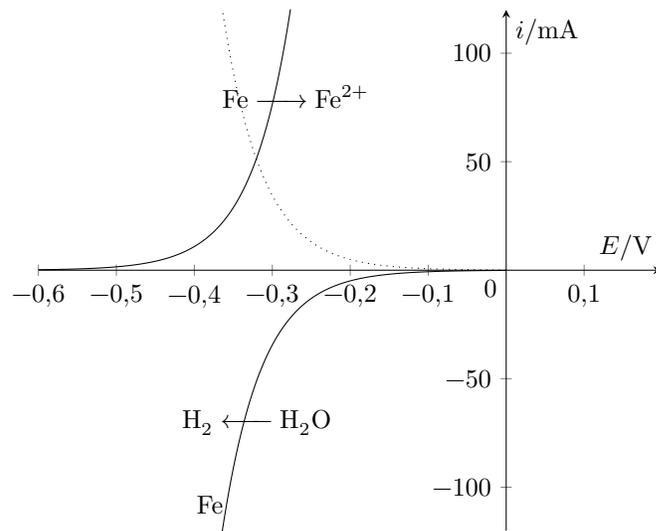
Cette situation est très courante :

- lors d'un contact entre deux métaux différents ;
- pièce métallique en contact avec une solution aqueuse et l'atmosphère ;
- la corrosion différentielle est due à l'existence de micropiles de corrosion :
- certaines parties de la surface métallique se comportent comme des anodes, le métal y est corrodé ;
- d'autres parties de la surface sont des cathodes, une espèce en solution ou un gaz y est réduit ;
- un courant électrique circule dans le métal entre ces deux parties.

29.3.2 Corrosion uniforme en milieu acide

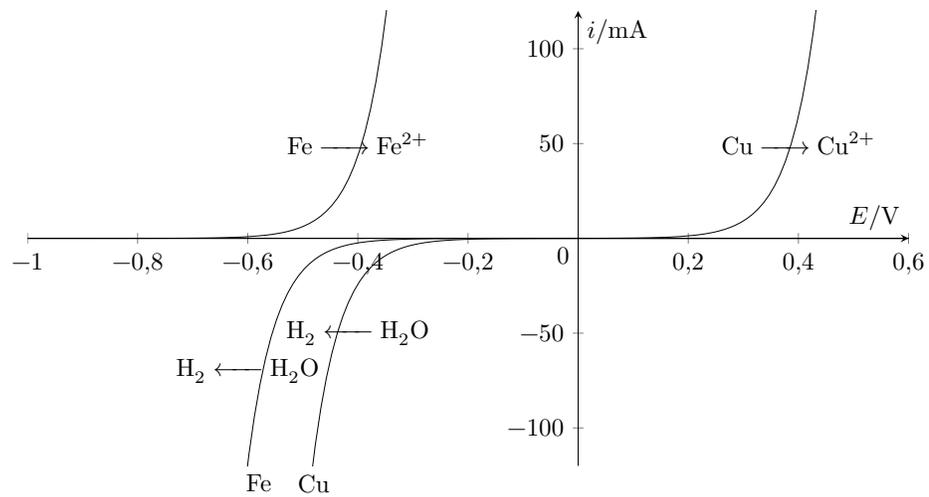
Cas du fer



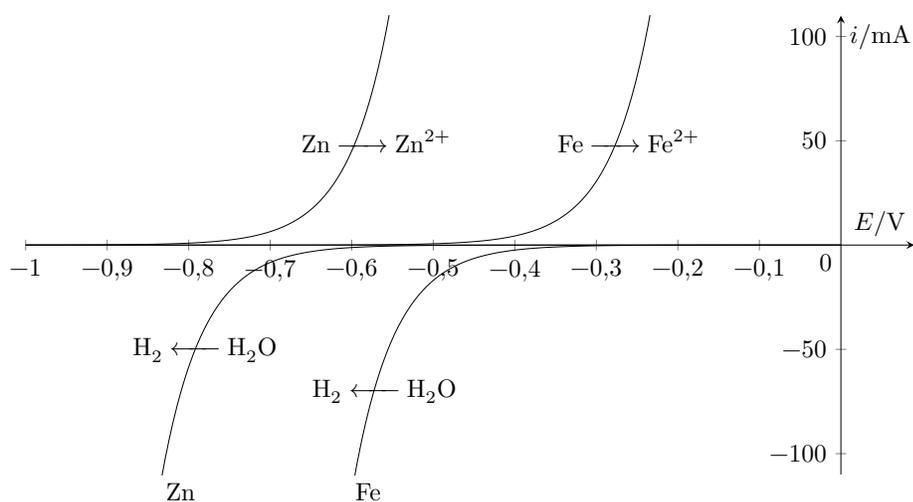


29.3.3 Corrosion différentielle

Système fer-cuivre

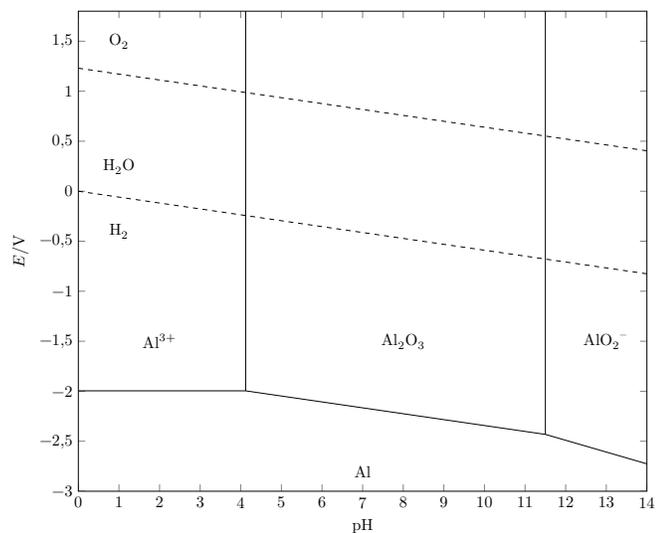


Système fer-zinc



29.3.4 Protection contre la corrosion

Passivation



Certains métaux, comme l'aluminium s'oxyde. Si la couche d'oxyde formée est imperméable et résistante, elle protège le métal de l'attaque ultérieure de l'agent oxydant. Ce phénomène est nommé passivation.

Revêtement

La corrosion d'un métal peut être évitée en isolant le métal de l'agent oxydant par un revêtement imperméable :

- on utilise des peinture à base d'oxyde de plomb Pb_3O_4 pour protéger l'acier ;
- l'acier peut aussi être recouvert de plastique.

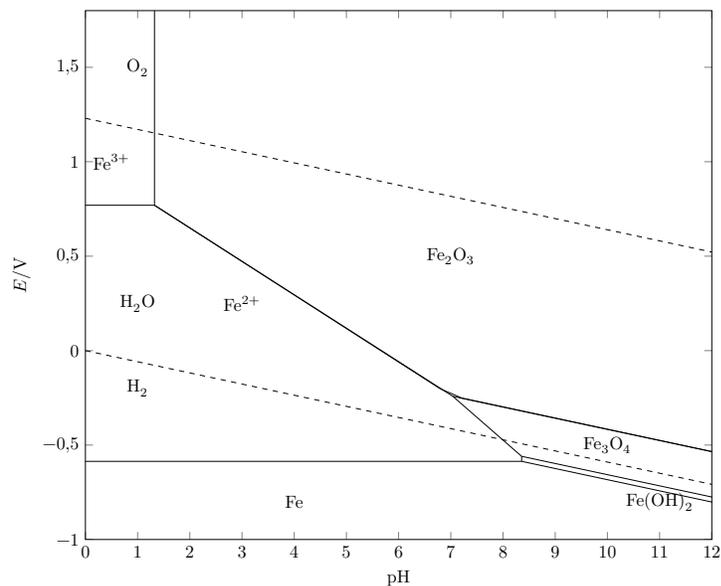
Anode sacrificielle

Une pièce en fer ou en acier peut être protégée de la corrosion grâce à une anode sacrificielle en zinc. On forme ainsi une pile dont l'anode est en zinc et la cathode en fer.

Cette technique est utilisée pour protéger les coques de navires, les canalisations,...

Courant imposé

Il est possible de protéger de la corrosion une pièce métallique en la reliant à un générateur électrique. Si on relie un objet en fer au pôle négatif d'un générateur, on peut faire en sorte que le potentiel du fer corresponde à un point du domaine d'immunité du fer. Celui-ci ne sera pas oxydé.



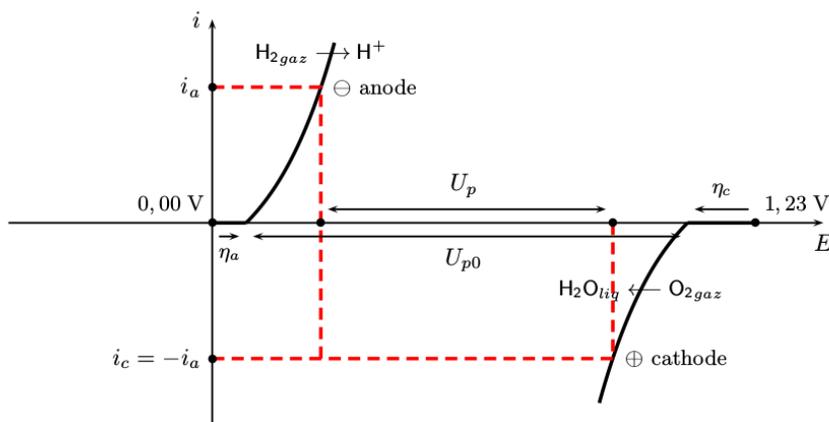
29.4 Piles et accumulateurs

Dans le cas où la pile débite dans une résistance R , on a $i = i_a = -i_c$ et $U = ri = E_c - E_a$.

Il y a oxydation du côté du couple ayant le potentiel le plus grand : c'est l'anode, pôle - de la pile. Il y a réduction du côté du couple ayant le potentiel le plus petit : c'est la cathode, pôle + de la pile.

Les surtensions aux électrodes sont

$$\eta_a = E_a - E_{a,eq} > 0 \quad \text{et} \quad \eta_c = E_c - E_{c,eq} < 0$$



En cas de court-circuit, $r = 0$ et donc $U = 0$; alors $E_a = E_c$ est appelé potentiel mixte E_{mixte} . On cherche le point de fonctionnement en superposant les deux courbes i/E des deux couples des deux électrodes, tel que $i = i_a = -i_c$, et $E_a = E_c$

Si i est petit : la pile débite peu. Si i est élevé : réaction vive, la pile débite beaucoup d'électricité.

Il faut ajouter un terme dû à la perte ohmique tel que

$$U = E_{c,eq} - E_{a,eq} + \eta_c - \eta_a - r \cdot i$$

29.5 Electrolyse

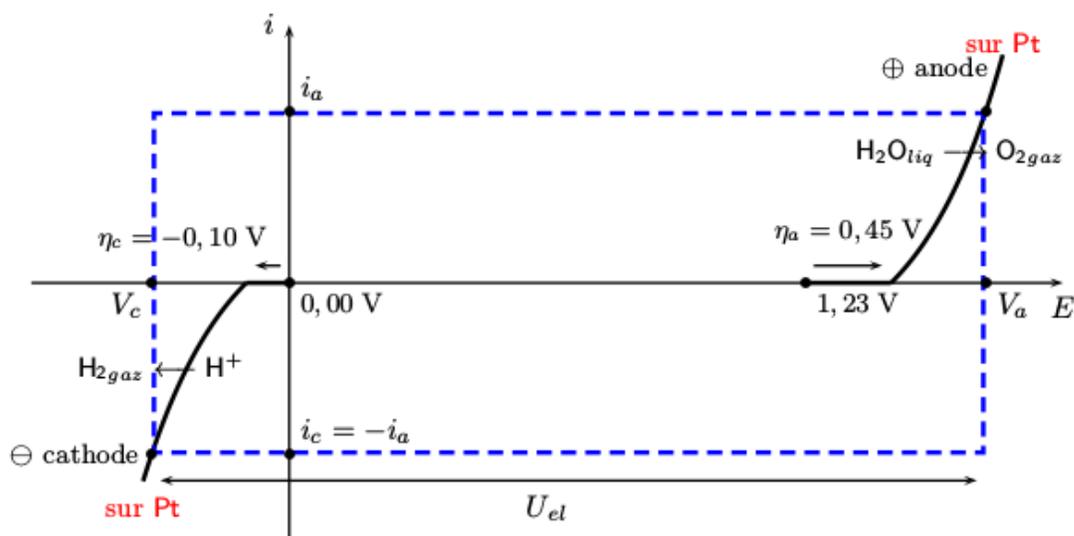
Un électrolyseur est un système constitué de deux électrodes plongeant dans une même solution conductrice ou dans deux solutions en contact électrique (paroi poreuse). Un générateur électrique permet de fixer la tension entre les électrodes, ou l'intensité du courant traversant le système. L'électrolyse permet de provoquer des réactions d'oxydoréduction dans le sens contraire à celui de l'évolution thermodynamiquement favorable. Il se produit une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode.

Les deux potentiels E_a et E_c de l'anode et de la cathode se fixent de telle sorte que $i = i_a = -i_c$.

Les deux réactions les plus favorables cinétiquement correspondent :

- à la première courbe d'oxydation rencontrée vers les potentiels croissants pour la réaction à l'anode ;
- à la première courbe de réduction rencontrée vers les potentiels décroissants pour la réaction à la cathode.

Electrolyse de l'eau :



Les surtensions aux électrodes sont

$$\eta_a = E_a - E_{a,eq} > 0 \quad \text{et} \quad \eta_c = E_c - E_{c,eq} < 0$$

Si r est la résistance de la solution entre les électrodes, la tension à appliquer entre les électrodes s'écrit $U = E_a - E_c + rI$, soit

$$U = E_{a,eq} - E_{c,eq} + \eta_a - \eta_c + rI$$