

Leçons de chimie

Hugo Roussille

25 juin 2019

Table des matières

1 Chimie et couleur	4
2 Séparations, purifications, contrôles de pureté	8
3 Polymères	12
4 Chimie durable	16
5 Synthèses inorganiques	20
6 Stratégies et sélectivités en synthèse organique	24
7 Dosages	28
8 Cinétique et catalyse	32
9 Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique	36
10 Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques	41
11 Capteurs électrochimiques	46
12 Molécules de la santé	50
13 Stéréochimie et molécules du vivant	54
14 Acides et bases	58
15 Liaisons chimiques	62
16 Solvants	66
17 Classification périodique	71
18 Solides cristallins	75
19 Corps purs et mélanges binaires	79
20 Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique	84
21 Détermination de constantes d'équilibre	88
22 Cinétique homogène	92
23 Évolution et équilibre chimique	96
24 Diagrammes potentiel-pH (construction exclue)	101
25 Optimisation d'un procédé chimique	106
26 Corrosion humide des métaux	110

Table des matières

27 Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique	115
28 Solubilité	120
29 Cinétique électrochimique	125

1 Chimie et couleur

Niveau Lycée

Prérequis

- Couleur des objets
- Chromatographie sur couche mince
- Tableau d'avancement
- Dilutions
- pH
- Incertitudes?

Bibliographie

- [1] Danielle CACHAU-HEREILLAT. *Des expériences de la famille Acide-Base*. de boeck, 2005.
- [2] André DURUPHTY, Thierry DULAURANS et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.
- [3] *Fiche sur la technique de la chromatographie sur couche mince*. URL : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/fiche-sur-la-technique-de-la-chromatographie-sur-couche-mince-912>.
- [4] Jean-François Le MARÉCHAL et Romain BARBE. *La chimie expérimentale. Chimie organique et minérale*. Dunod, 2007.
- [5] Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Nathan, 2012.
- [6] Mathieu RUFFENACH, Sophie DECROIX et al. *Physique Chimie, Première S*. Bordas, 2011.

TODO : ajouter le montage à reflux aux slides.

Attention

Adapter les manips en fonction du colorant qui est présent dans le sirop de menthe donné!
Certains contiennent du E131, d'autres du E133...

Introduction

- Nature colorée : on veut comprendre ce qui crée ces couleurs et comment les réutiliser
- Expérience introductive : on voit que le sirop de menthe est composé de colorants séparés. On voudrait savoir comment synthétiser / identifier ce type d'espèce.

Expérience

CCM du sirop de menthe [3]

- Tout faire en préparation
- Ne montrer que le résultat, avec la séparation des deux colorants

1 Obtention d'espèces colorées

1.1 Pigments et colorants

- Définitions de [6] (bien rigoureusement)

1.2 Extraction

- On peut obtenir des espèces colorées **naturelles** par extraction
- Exemples de [6] p77 (cinabre, mauvéine, indigo)

Transition : Cas de l'indigo : extrait de l'indigotier, nécessite de faire pousser des arbres sur de grandes surfaces. On peut préférer le synthétiser directement en laboratoire.

1.3 Synthèse

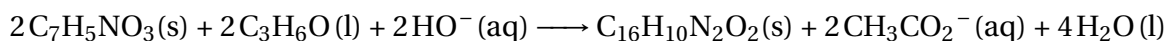
Expérience

Synthèse de l'indigo ([4] et [5] page 492)

- Essorage face au jury
- Produit en préparation séché
- Expliquer à quoi sert l'indigo

Écran

- Équation de réaction
- Tableau d'avancement pour le rendement, bien l'expliquer.



- On ne peut pas caractériser pour le moment car T_{fus} est trop élevée...

Transition : On cherche donc à caractériser le produit synthétisé, en utilisant le fait qu'il est coloré.

2 Notion d'absorbance

2.1 Définition

- Définition : reflète le rapport entre l'intensité transmise et l'intensité incidente. Elle est sans unité.
- Spectre d'absorption : absorbance en fonction de la longueur d'onde.

[6] p 78

Expérience

Spectre d'absorption de l'indigo synthétisé (dans le dichlorométhane)

- Présenter le spectrophotomètre
- Faire le spectre complet (mettre très peu d'indigo!)
- Trouver λ_{max} , cohérent avec la couleur de l'indigo.
- On a caractérisé le produit synthétisé : on peut calculer le rendement.

- Au vu des résultats de l'expérience, on veut utiliser le spectre pour caractériser la couleur
- λ_{max} : couleur la plus absorbée, son complémentaire sera la couleur de la solution

Écran

- Cercle chromatique
- Spectre de l'indigo commercial (en préparation)

2.2 Loi de Beer-Lambert

- Montrer la droite d'étalonnage du dosage, réalisée en préparation, ajouter un point : on voit qu'il y a une relation simple entre c et A .
- On peut relier la concentration d'une espèce en solution avec l'absorbance de celle-ci :

$$A = k \times c$$

avec A sans unité, c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et k en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. C'est la loi de Beer-Lambert.

[6] p 92

- C'est utile pour retrouver la concentration en une espèce : *dosage par étalonnage*.

Expérience

Dosage du bleu patenté V dans le sirop de menthe [2] page 464

- Prendre un point sur la courbe d'étalonnage
- Attention aux incertitudes, bien les expliquer ou ne pas les faire.

Écran

- Schéma de l'expérience
- Spectres du sirop et du colorant bleu

3 Couleur des molécules organiques

3.1 Influence de la structure

- Définitions de [6]
- Doubles liaisons conjuguées p120
- Si on a plus de doubles liaisons conjuguées, λ_{max} augmente
- Montrer les molécules de bleu brillant et de jaune tartrazine : le bleu a plus de doubles liaisons conjuguées que le jaune, donc absorbe à une longueur d'onde plus grande.

Écran

- Molécules colorées avec formules : cyanidine, indigo, colorants bleu et jaune.

3.2 Influence du pH

- Certaines espèces changent de couleur en fonction du pH du milieu, par exemple les hortensias

Expérience

Échelle de teintes du chou rouge [1]

Conclusion

- Influence d'autres facteurs comme le solvant, la lumière
- Utilisation des indicateurs colorés pour les dosages
- Plus généralement suivi par spectro

Séparations, purifications, contrôles de pureté

Niveau Lycée (Un peu de tout, notamment première SPCL)

Prérequis

- Montage à reflux
- CCM
- Caractéristiques physiques : densité, température de fusion, solubilité
- Tableau d'avancement et calcul de rendement

Bibliographie

- [1] Thomas BARILERO, Aurélie DELEUZE et Matthieu ÉMOND. *Travaux pratiques de chimie tout prêts*. Éditions rue d'Ulm, 2009.
- [2] Anne-Sophie BERNARD et al. *Techniques expérimentales en chimie*. Dunod, 2018.
- [3] Mireille BLANCHARD-DESCE et al. *Chimie organique expérimentale*. Hermann, 1987.
- [4] André DURUPHTY, Thierry DULAURANS et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.
- [5] Jacques MESPLÈDE et Christine SALUZZO. *100 manipulations de chimie*. Bréal, 2002.
- [6] Mathieu RUFFENACH, Thierry CARIAT, Valérie MORA et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Bordas, 2012.

TODO : changer slide avec 2 CCM?

Remarques

- On développe cette leçon sur la dismutation de Cannizzaro : [5] page 111, [1] page 161, [3] p 301. Mécanisme : don d'hydrure H^- ! On a une dismutation car un aldéhyde s'oxyde en acide carboxylique et se réduit en alcool.
- Il faut être attentif à bien écrire au tableau car on peut être tenté de tout faire sur slides.

Introduction

- Axer toute la leçon autour de la dismutation de Cannizzaro
- On se place en tant qu'expérimentateur : on souhaite réaliser cette synthèse, obtenir des produits. On veut extraire les produits et s'assurer que ce sont bien ceux que l'on recherche.

Écran

- Réaction qui a lieu (la recopier au tableau, elle est importante)
- Montage à reflux avec protocole

Transition : Montrer le brut réactionnel (déjà un peu traité en fait). On veut extraire de ceci 2 produits : il faut tout d'abord les séparer. On va tirer profit de leurs propriétés physiques différentes.

1 Séparations

1.1 Séparation liquide-liquide

- Définition de [4] page 499.
- Ce qui fait que ça marche : différence de densité et de solubilité.
- Dans le cas de la synthèse de Cannizzaro, la phase aqueuse se trouve en-dessous car la densité du diéthyléther est 0.714.

Expérience

Dismutation de Cannizzaro, extraction liquide-liquide

- Quand la leçon commence, on a le brut réactionnel déjà dissous (solution translucide)
- Bien expliquer ce que contient chaque phase, que l'on va chercher à extraire.
- On a aussi déjà réalisé 2 ou 3 extractions, afin d'en avoir une seul à réaliser face au jury, et de pouvoir traiter la phase aqueuse directement.

Écran

Schéma de l'extraction, des espèces en présence.

Transition : On a pu séparer les deux produits d'intérêt : on peut désormais chercher à isoler les produits de leurs solvants.

1.2 Séparation d'un produit et de son solvant

- Si le produit d'intérêt est un liquide, soluble dans la phase organique : lavage de la phase organique puis évaporation du solvant.
- Précipitation : permet de séparer un produit de son solvant en le rendant solide ([6] page 493).
- Si le produit d'intérêt est le solide : essorage puis séchage à l'aide d'une fiole à vide.

Écran

- Principe du lavage, évaporateur rotatif
- Schéma d'un essorage Buchner.

Expérience

Dismutation de Cannizzaro, acidification et essorage

- Avoir mesuré en préparation la dose d'acide chlorhydrique fumant à ajouter pour atteindre le bon pH, afin d'être rapide lors du passage.
- Intérêt d'utiliser de l'acide chlorhydrique si concentré : ajouter le moins d'eau possible.

Transition : Une fois les produits séparés, on veut s'assurer qu'ils sont bien ce que l'on pense et qu'ils sont purs.

Écran

Tableau résumant les méthodes de séparation pour des liquides et des solides.

2 Identification et contrôle de pureté

2.1 Techniques universelles

- CCM : mise en prérequis, redonner seulement un schéma.

Expérience

Dismutation de Cannizzaro, CCM de l'alcool benzylique

- Produits à déposer : alcool benzylique pur, phase organique, benzaldéhyde, et pourquoi pas acide benzoïque pur et acide benzoïque non recristallisé.
- Éluant : Cyclohexane et acétate d'éthyle 75/25.

Écran

Schéma de la CCM réalisée.

Remarques

La CCM n'est pas à proprement parler un contrôle de pureté : cependant, elle indique la nécessité - ou non - d'en réaliser un, en permettant de voir s'il reste des réactifs par exemple.

2.2 Techniques spécifiques

- Température de fusion : caractéristique d'un solide
- Indice de réfraction : caractéristique d'un liquide

Écran

Présentation des deux techniques

Expérience

Dismutation de Cannizzaro, mesure de T_{fus}

- Mesure de la température de fusion de l'acide benzoïque non recristallisé.
- Interpréter le fait que celle-ci soit trop faible (ou trop grande, même si ça serait étonnant).

Transition : On a vu que les produits obtenus n'étaient pas toujours aussi purs que ce que l'on souhaiterait : on cherche à améliorer cela.

Écran

Tableau résumant les méthodes de contrôle de pureté pour des liquides et des solides.

3 Purifications

3.1 Purification des solides

- Pour les solides : recristallisation.
- Définition de [6] page 494.

Expérience

Dismutation de Cannizzaro, recristallisation puis mesure de T_{fus} si on a le temps.

- Mesure de T_{fus} de l'acide benzoïque recristallisé
- Cette partie est très importante car elle justifie toute la partie de purification : ne pas hésiter à sauter quelques paragraphes afin d'être sûr d'avoir le temps de mesurer la température de fusion proprement.
- Si par miracle on a encore du temps, on peut montrer le montage de recristallisation avec ampoule de coulée et la lancer face au jury.

Écran

Schéma du montage de recristallisation.

3.2 Purification des liquides

- Pour les liquides : distillation fractionnée
- Définition de distillation simple et fractionnée de [2] (comparer à [6] page 494)

Écran

- Schéma du dispositif de distillation fractionnée
- Tableau résumant les méthodes de purification pour des liquides et des solides.

Conclusion

Écran

Tableau résumant les méthodes de séparation, contrôle de pureté et purification pour des liquides et des solides.

- Ouverture sur une caractérisation plus poussée à l'aide des techniques de spectroscopie.
- Ouverture sur la séparation d'espèces possédant les mêmes propriétés physiques (ex racémique).

3 Polymères

Niveau Lycée (Première STL/STI2D)

Prérequis

- Liaisons covalentes
- Interactions intermoléculaires
- Représentation des molécules
- Groupes fonctionnels

Bibliographie

- [1] Jean-Luc AZAN et al. *Physique Chimie 1ère STI2D/STL*. Nathan, 2011.
- [2] Paul BRAMAND et al. *Physique Chimie 1ère STI2D/STL*. Hachette, 2011.
- [3] *Cahier de laboratoire de la synthèse du polystyrène*. URL : http://toulouse.udppc.asso.fr/images/pdf/Cahier_de_laboratoire_ONC_2013.pdf.
- [4] Jacques DROUIN. *Manipulations commentées de chimie organique*. de boeck, 1999.
- [5] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC**. Dunod, 2014.
- [6] Jean-François Le MARÉCHAL et Romain BARBE. *La chimie expérimentale. Chimie organique et minérale*. Dunod, 2007.
- [7] *Olympiades 2010 : Étude d'un lait*. URL : <http://www.slampert.com/Activites%20pedagogiques/TPONC2.pdf>.

Introduction

- Polymères : « molécules géantes »
- Historiquement, arrivée dans l'industrie du textile, avec notamment l'extraction de la cellulose.
- Polymères artificiels : Galalithe, qui est biodégradable
- Maintenant : polymères synthétiques (répliques anthropiques de matériaux naturels) : polyester, etc., présents notamment dans les pulls

[5] p 931

Expérience

Extraction de la caséine du lait ([7])

- Réaliser l'intégralité de l'extraction face au jury
- Parler de la possibilité d'aller plus loin avec du formaldéhyde pour former la Galalithe : un des premiers plastiques de synthèse (1893).
- Montrer la structure de la molécule à l'écran.
- Techniquement, la caséine est un polymère d'acides aminés.

1 Les polymères : des macromolécules omniprésentes

1.1 Définitions

- Définition de macromolécule : molécule « géante » constituée par la répétition d'unités fondamentales liées entre elles par des liaisons covalentes. [5] p 933
- Polymère : ensemble de macromolécules (de propriétés structurales, comme la longueur, pouvant varier). [5] p 934
- Exemple du PVC avec modèle moléculaire et formule au tableau : identification du motif. Définition du monomère (molécules qui s'associent pour donner le polymère, à différencier du motif). [2] p 26
- Écriture plus simple, avec les parenthèses et le n .

Écran

Exemples de polymères synthétiques : nylon 6-6, polyéthylène, polystyrène

1.2 Grandeurs caractéristiques

- Degré de polymérisation : nombre de motifs n dans une macromolécule. On a [2] p 26

$$M_{\text{macromolécule}} = n \times M_{\text{motif}}$$

- Mentionner la polymolécularité : cela amènerait à parler de masse molaire moyenne et de degré de polymérisation moyen. Ne pas entrer dans les détails. [5] p 947

Écran

Répartition en fonction de la masse molaire

Transition : Comment fabriquer de telles molécules ?

2 Réactions de polymérisation

On distingue deux classes de réactions, selon que l'on libère des sous-produits ou non.

2.1 Polymérisation par addition

- Définition : molécules possédant une liaison $C=C$, qui s'additionnent entre elles par ouverture de la double liaison. [1] p 192
- Exemple sur le polystyrène, réaction au tableau. Il s'agit de l'équation de polymérisation.
- Réaliser l'expérience.
- Autres exemples de polyaddition : le PVC, le polyéthylène, PMMA [2] p 27

Expérience

Synthèse du polystyrène ([6] page 111, premier protocole pas dans l'agar-agar, et [3])

- En préparation, laver de la solution de styrène à la soude afin d'éliminer l'agent stabilisant.
- Essorage du brut réactionnel + trituration
- Rendement (très important car la leçon manque de quantitatif)
- CCM pour estimer la masse molaire et montrer la polydispersité (ne fonctionne pas, mais montrer ce qu'on a et ce qui est attendu pour faire du quantitatif). Voir le protocole de [4] manipulation 37 (p 189) : l'éluant est un mélange de N-heptane/1,4-dioxane en proportions 25/22.

Transition : On peut aussi avoir des réactions entre différents groupes fonctionnels, avec un sous-produit.

2.2 Polymérisation par condensation

- Définition : réaction entre deux monomères libérant une petite molécule [1] p 192
- Présenter comme exemple la synthèse d'un polyester, le tergal ; réaction au tableau en entourant chaque groupe fonctionnel, repérer le sous-produit et montrer que l'ester formé peut encore réagir avec d'autres monomères. [2] p 29
- Autre exemple : le Nylon 6-10 dont on va faire la synthèse.

Expérience

Synthèse du Nylon 6-10 ([6] p 119)

- Réactifs déjà prêts, mélanger en faisant couler le long du bécher pour éviter le mélange
- Faire glisser lentement le long d'une baguette, montrer que l'on obtient un produit synthétisé à l'interface. Utiliser une Flexcam.
- Écrire l'équation de la réaction de [2] p 28, en remplaçant l'acide 1,6-hexanedioïque par le dichlorure d'acyle plus réactif. Le sous-produit devient alors $2 n\text{HCl}$.

Transition : On a compris comment fabriquer des polymères. Cependant, on peut s'attendre à ce que de très grandes molécules se comportent sensiblement différemment des molécules que l'on est habitué à étudier. Intéressons-nous donc aux interactions entre macromolécules, aux propriétés des polymères...

3 Structure microscopique et comportement macroscopique

3.1 Structure des polymères

- Polymères linéaires, ramifiés, réticulés [5] p 943
- Réticulation : c'est ce qui se passe quand on synthétise la galalithe à partir de la caséine, cela la rend bien plus dure
- Interactions entre les chaînes par Van der Waals et liaisons hydrogène. [5] p 945
- Montrer les interactions entre chaînes dans le cas du Nylon 6-10. Les liaisons entre chaînes sont covalentes dans le cas de la réticulation. On peut mentionner les structures amorphe et semi-cristalline. [1] p 194

Écran

Différentes structures de polymères : linéaires, réticulés, ramifiés... Exemple : la Galalithe.

3.2 Comportement mécanique

- Courbe de [2] p 29, analyse de [5] p 965.
- Plastiques rigides : par exemple le polystyrène ou le Nylon 6-6 (liaisons hydrogène). Ils sont en réalité rigides en dessous de leur température de transition vitreuse T_g .
- Plastiques flexibles (« mous ») : polyéthylène...
- Élastomères : polyisoprène. La déformation est réversible.

Écran

Courbes pour élastiques durs, souples, et élastomères

Transition : Comment ces propriétés varient-elles avec la température?

3.3 Comportement thermique

- Deux catégories : thermoplastiques (linéaires, ramifiés), par exemple le polystyrène ou le Nylon; et thermodurcissables (réticulés), par exemple la Galalithe. Dans ce dernier cas, la réticulation se poursuit avec le chauffage, ce qui explique le comportement. Voir [2] p 29, [1] p 193, [5] p 954.
- On peut mentionner la transition vitreuse. [5] p 954

Conclusion

- Polymères dégradables, enjeu du XXI^{ème} siècle.
- Depuis 1950, l'Homme a fabriqué 8,3 milliards de tonnes de plastiques.

Écran

Production anthropique de plastique.

Niveau Lycée

Prérequis

- Synthèse organique
- Cinétique chimique

Bibliographie

- [1] Stanislas ANTCZAK, Jean-François Le MARÉCHAL et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hatier, 2012.
- [2] Xavier BATAILLE, Ewa PRZEDPELSKA et Magdalena ZIMINSKA. « Synthèses multi-étapes sous micro-ondes en solvant ou sur support solide en milieu sec ». In : *L'Actualité Chimique* 292 (2005), p. 40-47.
- [3] Mireille BLANCHARD-DESCE et al. *Chimie organique expérimentale*. Hermann, 1987.
- [4] *Champs d'application de la chimie et évolution des techniques*. URL : http://sciences-physiques-et-chimiques-de-laboratoire.org/pluginfile.php/1660/mod_resource/content/0/CH1%20Champ%20d%20application%20de%20la%20chimie%20et%20evolution%20des%20techniques_activite1.pdf.
- [5] Hagop DEMIRDJIAN. *La chimie verte*. URL : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/la-chimie-verte-1055>.
- [6] Hagop DEMIRDJIAN. *Un exemple de chimie verte : la synthèse industrielle de l'ibuprofène*. URL : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/un-exemple-de-chimie-verte-la-synthese-industrielle-de-libuprofene-787>.
- [7] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI*. Dunod, 2016.
- [8] Élodie MARTINAND-LURIN et Raymond GRÜBER. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*. 2012.
- [9] *Olympiades 2010 : Étude d'un lait*. URL : <http://www.slampert.com/Activites%20pedagogiques/TPONC2.pdf>.
- [10] Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Nathan, 2012.

Introduction

- La chimie utilise de nombreux produits qui ont un impact fort sur l'environnement
- Pendant longtemps, les industriels et les laboratoires ont libéré les produits dans l'environnement en pensant que la dilution était le meilleur moyen de limiter les dégâts [5]
- Mesures prises et à prendre pour limiter la détérioration de l'environnement ?

Écran

Montrer des pictogrammes de produits présents en laboratoire, leur effet sur l'environnement

1 Enjeux de la chimie moderne

1.1 Développement durable

- Définition de [5]
- Date de création
- US Pollution Prevention Act
- Chimie durable : les trois parties du diagramme. On va surtout développer la partie « écologie », qu'on appelle « chimie verte ».

Écran

Triangle du développement durable

1.2 Les principes de la chimie durable

- Présenter succinctement les 12 points de la chimie durable, donner essentiellement l'explication de [5].
- On en développera 4 plus précisément : économie d'énergie, d'atomes, de solvants, et la valorisation des déchets.

Écran

Les douze points

Transition : Voyons comment ces principes sont illustrés dans la chimie (de laboratoire et industrielle) aujourd'hui.

2 Une chimie plus responsable

2.1 Le rôle du solvant (point 5 et 1, 3)

- Solvant : permet de faciliter la « rencontre » des réactifs lors d'une synthèse
- Est très souvent nocif pour l'environnement, toxique pour la vie...
- On peut mettre au point des synthèses sans solvant, qui en plus évitent de devoir retirer le solvant à la fin!

Expérience

Synthèse de la chalcone sans solvant ([8], fiche 21)

- Lancer la synthèse face au jury, avec *broyage au mortier*. Utiliser peu de réactifs pour que la réaction soit rapide. Si on se rend compte que ça prend trop de temps ce n'est pas grave : passer directement à l'essorage.
 - Essorage face au jury du produit obtenu en préparation.
 - Avoir prévu un peu de produit (et du produit recristallisé dans l'éthanol afin de comparer) à caractériser au Kofler
 - Insister sur l'économie de solvant (l'eau sert à l'extraction ici)
 - On peut pourquoi pas proposer une recristallisation.
-
- On a dû utiliser de l'eau pour l'extraction : il existe d'autres procédés d'extraction avec économie de solvant
 - Ce sont les fluides supercritiques, qui servent notamment à l'extraction de la caféine du café, par exemple le CO₂. On en parlera plus tard.

Transition : Retour sur les points 1 et 5 vus, on va maintenant étudier un moyen d'être plus durable en diminuant la quantité de sous-produits.

2.2 Économie d'atomes (points 1, 2, 8)

- Définition de l'économie d'atomes [6] (avec application directe à la chalcone)
- Les réactions d'addition sont plus adaptées à l'économie d'atomes.
- Calcul de l'économie d'atomes pour la chalcone :

$$EA_{\text{chalcone}} = 1 - \frac{18,0}{134,18 + 136,15} = 93,3\%$$

- Présenter la synthèse de l'ibuprofène avec 2 procédés : Boots et BHC ([1] pages 428-429)
- Le calcul pour ces procédés est fait dans [6]. On le reproduit ici, mais il n'est pas nécessaire de le faire au tableau :
 - Masses molaires : $M_{\text{ibuprofène}} = M(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2) = 206,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{acide éthanoïque}} = M(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{éthanol}} = M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{NaCl}) = 58,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - si on considère qu'on ne valorise pas l'acide éthanoïque,

$$EA_{\text{Boots}} = \frac{206,3}{206,3 + 60,1 + 46,1 + 90,1 + 2 \times 18,0 + 1,0 + 58,4 + 17,0} = 40,1\%$$

$$EA_{\text{BHC}} = \frac{206,3}{206,3 + 60,1} = 77,4\%$$

- si on valorise l'acide éthanoïque (l'unité de production d'ibuprofène est dans la pratique couplée à une unité de production d'acide éthanoïque),

$$EA_{\text{Boots}} = \frac{206,3 + 60,1}{206,3 + 60,1 + 46,1 + 90,1 + 2 \times 18,0 + 1,0 + 58,4 + 17,0} = 51,8\%$$

$$EA_{\text{BHC}} = \frac{206,3 + 60,1}{206,3 + 60,1} = 100\%$$

- Remarquer qu'on peut en plus valoriser l'acide éthanoïque dans le procédé BHC.
- Remarquer l'importance de la catalyse pour réaliser une économie d'atomes, noter que le même type d'optimisation a permis l'amélioration de la synthèse de l'aspartame ([10] page 432)
- Comparer la production de déchets en tonnes [6]

Écran

Les deux procédés, avec bilan des produits valorisables et non valorisables.

Transition : Retour sur les points 1, 2 et 8. On a optimisé l'économie d'atomes en utilisant des catalyseurs, cela va nous permettre d'économiser de l'énergie.

2.3 Économie d'énergie (point 6)

- Intérêt de la catalyse [5]
- Puissance consommée par un montage à reflux
- Pertes thermiques importantes
- Arrivée de nouveaux procédés : photochimique, sonochimique, micro-ondes... qui sont généralement beaucoup plus rapides.

Expérience

Synthèse de l'hydrobenzoïne méso au micro-ondes ([2])

- Synthèse face au jury
- Caractérisation au Kofler (attention à bien étalonner à 120 °C pour qu'il fonctionne pour les deux expériences!)
- Montrer le spectre IR
- Présenter le protocole avec reflux ([3] p 303), montrer l'économie d'énergie! En effet un chauffe-ballon consomme environ 150 W, sans parler du gaspillage d'eau.

Écran

Comparer montage à reflux et micro-ondes, niveau puissance consommée, etc.

Transition : On s'est intéressé à la réduction des déchets, l'optimisation des réactions. On voudrait maintenant voir si l'on peut utiliser les déchets déjà produits par l'Homme afin de les *revaloriser*.

3 Un regard neuf sur les ressources

- Chiffres de production de CO₂ dans le monde ([10] page 436)
- Extraction par le CO₂ supercritique ([7] page 49)
- Présentation de l'état supercritique
- Utilisation pour l'extraction de la caféine, ou le traitement des bouchons de bouteille de vin ([10] page 434)
- Utilisation de la biomasse pour remplacer le pétrole ou les autres sources d'énergie : [4]

Expérience

Extraction de la caséine du lait ([9])

- Utile si on a trop de temps à la fin
- Polymère biodégradable, très utilisé au début du vingtième siècle.

Conclusion

- Chimie source de pollution mais aussi source de solutions

5 Synthèses inorganiques

Niveau Lycée (STL option SPCL)

Prérequis

- Électrosynthèse
- Équilibre chimique
- Dosage
- Formule de Lewis

Bibliographie

- [1] Jean BOTTIN, Jean-Claude MALLET et Roger FOURNIÉ. *Cours de chimie 2ème année*. Dunod, 1991.
- [2] Danielle CACHAU-HEREILLAT. *Des expériences de la famille Réd-Ox*. de boeck, 2007.
- [3] Guy DURLIAT, Jean-Louis VIGNES et Jean-Noël JOFFIN. « L'eau de Javel : sa chimie et son action biochimique ». In : *Bulletin de l'union des physiciens* 792 (1997).
- [4] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC**. Dunod, 2014.
- [5] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI*. Dunod, 2016.
- [6] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PSI*. Dunod, 2014.
- [7] *How is chlorine produced?* URL : <https://www.eurochlor.org/about-chlor-alkali/how-are-chlorine-and-caustic-soda-made/>.
- [8] *Les synthèses inorganiques*. URL : http://sciences-physiques-et-chimiques-de-laboratoire.org/pluginfile.php/1890/mod_resource/content/1/CH%2015%20Activit%C3%A9%204%20Les%20complexes%20dans%20la%20lutte%20contre%20le%20cancer%20.pdf.
- [9] Élodie MARTINAND-LURIN et Raymond GRÜBER. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*. 2012.
- [10] Chloé RANCOULE et al. « Les 50 ans du cisplatine ». In : *Bulletin du Cancer* 104.2 (fév. 2017), p. 167-176. DOI : 10.1016/j.bulcan.2016.11.011. URL : <https://doi.org/10.1016/j.bulcan.2016.11.011>.

Remarques

Le programme demande explicitement d'analyser la synthèse à travers la notion de chimie verte :

- matières premières,
- sous-produits,
- énergie,
- catalyseurs,
- sécurité

TODO : transitions, faire la réaction sans parler du dichlore.

Introduction

1 Synthèses inorganiques industrielles : l'eau de Javel

1.1 L'eau de Javel : présentation et synthèse

- Commencer par lancer la synthèse de l'eau de Javel
- Présentation historique : propriétés blanchissantes de l'eau de chlore, mais pas très soluble donc dissous dans de l'hydroxyde de potassium [3].
- Demi-réactions d'électrolyse pour former du dichlore, puis réaction de dismutation du dichlore en milieu basique [3]
- On en arrive à l'équation de réaction globale

Écran

Demi-réactions à la cathode et l'anode. Écrire l'équation de réaction et la dismutation de Cl_2 au tableau.

Transition : Comment est-ce synthétisé en industrie?

1.2 Synthèse industrielle

- Synthèse du dichlore à partir du chlorure de sodium : production de dihydrogène et de soude. C'est à partir de ce dichlore que l'on produit l'eau de Javel.
- Ces produits sont dangereux ensemble, il faut donc faire attention à bien les séparer lors de la synthèse
- Deux procédés : au mercure ou avec membrane. Tout est expliqué sur [7], avec des animations montrant le fonctionnement des réacteurs (chercher en anglais « membrane cell process »). Voir aussi [6] page 320.
- Montrer le procédé à diaphragme, car le procédé au mercure ne concerne pas les mêmes couples.
- Plus d'informations sur ce procédé sont disponibles dans [1] page 231.

1.3 Synthèse au laboratoire

- Expliquer comment on a réalisé la synthèse. On ne sépare pas le dichlore, celui-ci réagit directement donc pas autant de précautions à avoir. Pour un pH plus petit que 5, le dichlore se reforme, ce qui est dangereux (intéressant à noter car on peut faire le lien avec le programme de ST2S sur les désinfectants).
- Caractérisation de l'eau de Javel synthétisée, et dosage.

Expérience

Synthèse de l'eau de Javel ([2] pages 264 et 292)

- La lancer au tout début de l'intro, afin d'avoir eu environ 10 minutes de réaction. Autre possibilité : doser ce qui a été fait en préparation.
- Se placer sous hotte (c'est plus sécurisé)
- Dosage iodométrique
- Rendement
- Incertitudes
- Il faut être rapide sur le traitement, préparer un tableur Excel.
- Parler de la toxicité

Écran

Schéma de l'expérience, réaction et réactions pour le dosage.

2 Synthèse inorganique au laboratoire : la synthèse des complexes

2.1 Définition

- Développer les définitions à travers le fer acac.
- Définitions du programme : complexe, ion ou atome central, ligand, liaison. Tout est dans [5] page 813.
- Caractère monodenté, polydenté : même référence.
- Le ligand acac est bidente : donner pour le cas monodente l'exemple de l'eau et du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]$.
- Donner aussi comme exemple NH_3 , CN^-
- Parler de l'établissement de la liaison par le doublet : si chacun donnait un électron on aurait une liaison covalente, ici le ligand donne tout. En gros, un complexe est un centre et des ligands, et la liaison provient des électrons du ligand. Ne pas parler de géométrie.

Écran

Tableau avec des complexes, l'atome central et le ligand.

2.2 Synthèse d'un complexe : le fer acac

- Réaction globale de formation ([5] page 816)
- Constante de formation globale dans la même référence.
- Utiliser de nouveau la synthèse du fer acac pour les définitions.

Expérience

Synthèse du fer acac ([9] page 211)

- Synthèse en préparation (dans un ballon avec ampoule de coulée)
- Essorer le brut réactionnel obtenu en préparation
- Caractérisation par T_{fus}
- Calcul du rendement
- Montrer le spectre UV-visible, interpréter la couleur (autre attendu du programme), comparer au spectre commercial
- On peut recristalliser dans le propan-2-ol si on le souhaite.

Écran

Tableau d'avancement de la réaction

3 Complexes inorganiques, bio-inorganiques

- Transport du dioxygène dans le sang : fixation du dioxygène sur le groupement hème, faisant partie de l'hémoglobine ([4] page 560, activité documentaire sur la chimie bioinorganique).
- Le processus est renversable, ce qui permet de libérer le dioxygène une fois le transport terminé.

- Meilleure affinité avec le monoxyde de carbone, ce qui explique la possibilité d'intoxication.
- Cisplatine : utile pour les chimiothérapies, se fixe sur l'ADN et empêche la réplication, ce qui provoque la mort cellulaire [8, 10].

Écran

- Fixation du dioxygène sur l'hème
- Cisplatine et fixation sur l'ADN

Remarques

- Pour les questions sur la partie bio-inorganique, se renseigner sur les structures des protéines, etc.

Conclusion

Ouverture sur l'utilisation des complexes en tant que catalyseurs.

Stratégies et sélectivités en synthèse organique

Niveau Lycée

Prérequis

- Transformations en chimie organique (groupes caractéristiques, nomenclature, réactions)
- Techniques expérimentales en synthèse organique

Bibliographie

- [1] Stanislas ANTCZAK, Jean-François Le MARÉCHAL et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hatier, 2012.
- [2] Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. *Florilège de chimie pratique, deuxième édition*. Hermann, 2002.
- [3] André DURUPHTY, Thierry DULAURANS et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.
- [4] Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Nathan, 2012.

Introduction

- Jusqu'à présent, on a étudié de façon assez scolaire les réactions en chimie organique. On se place désormais plutôt d'un point de vue industriel : comment choisir le meilleur protocole pour réaliser une synthèse donnée? Quel montage réaliser, quelle stratégie adopter?
- On souhaite par ailleurs s'assurer que les réactifs réagissent comme on le souhaite, sans donner de sous-produits : il s'agit d'une grande limitation du rendement.

Expérience

Synthèse de l'aspirine ([2] p 53)

- Expliquer l'importance de ce principe actif : il s'agit de l'un des médicaments les plus consommés au monde.
- Brut réactionnel en train de refroidir
- Lancer la CCM. Éluant : acétate d'éthyle / cyclohexane / acide méthanoïque, en proportions 6/4/1 ([2]), ou pentane / acide acétique en proportions 4/1.
- Avoir déjà prêt : le brut, le produit recristallisé, l'acide salicylique, l'aspirine commerciale.

1 Conception et optimisation d'un procédé chimique

1.1 Choix d'un protocole

- Il faut choisir :
 - les réactifs et leurs quantités,

[3] p 498

- un solvant adapté,
- un catalyseur afin d'accélérer la réaction.
- Il faut aussi prêter attention à l'impact sur l'environnement.
- Montrer la comparaison à l'écran, expliquer pourquoi on fait le choix du protocole 1.

Écran

Comparaison des deux protocoles :

- Dangerosité des réactifs
- Coût
- Réactif limitant (l'acide salicylique, le plus cher des réactifs)
- Catalyseur (ici l'acide sulfurique)

Remarques

Les produits chimiques utilisés en laboratoire sont généralement dangereux pour l'organisme car ils sont justement très réactifs.

1.2 Traitement et analyse des produits

- **Isolement** : séparation du produit d'intérêt et des sous-produits, ainsi que des réactifs n'ayant pas réagi. [3] p 498
- Réaliser l'essorage de l'aspirine. Discuter de la solubilité des composants dans l'eau et du choix de l'eau froide pour le rinçage.
- Préciser qu'on utiliserait des techniques différentes pour un produit liquide.

Expérience

Isolement de l'aspirine synthétisée

- Ajout des 30 ml d'eau puis des 30 ml d'eau glacée en préparation, afin de faire cristalliser l'aspirine.
- Essorer sur Büchner face au jury.

- **Caractérisation** : CCM (liquides ou solides), spectroscopie. Ces techniques permettent de vérifier que l'on a bien synthétisé le bon produit, mais pas vraiment d'accéder à sa pureté. Pour vérifier la pureté, on a
 - Pour un solide, la mesure de T_{fus} ,
 - Pour un liquide, la mesure de son indice optique n .

Expérience

Analyse de l'aspirine synthétisée

- Révéler la CCM (lancée au début de la leçon). Voir [4] p 490 pour ce que l'on est censé obtenir.
- Donner la T_{fus} de l'aspirine non recristallisée, mesurée en préparation (car on réalise une autre mesure de température de fusion plus tard).
- Conclure quant à la nécessité de débarrasser le produit d'éventuelles impuretés.

- **Purification** : on peut réaliser une recristallisation. Rappeler le principe : différence de solubilité du produit et des impuretés dans un solvant en fonction de la température.

Expérience

Recristallisation de l'aspirine

- Il existe différentes propositions de solvants : le meilleur est probablement un mélange équimolaire éthanol/eau. Voir [2] p 54, [1] p 498 ou [4] p 484.
- Lancer la recristallisation, avec un minimum de solvant (seulement afin de montrer le geste expérimental)
- Mesurer la température de fusion du produit recristallisé.

Transition : On a obtenu le produit recherché. La synthèse a-t-elle un bon rendement? Ce genre de considérations est très important pour un industriel.

1.3 Paramètres de synthèse et rendement

- Le rendement est le paramètre d'intérêt lors d'une synthèse. Donner sa définition.

[3] p 499

Expérience

Calcul du rendement pour l'aspirine

- Présenter un tableau d'avancement, faire le calcul avant et après la recristallisation.
 - Seul le rendement après recristallisation a vraiment du sens, sauf si le produit était vraiment pur depuis le début.
- Faire l'expérience : on observe qu'il y a un compromis à faire entre rendement et pureté.
 - Retour sur le protocole choisi :
 - Montage à reflux pour ne pas perdre les réactifs qui s'évaporent. Attention cependant, on ne se trouve pas au reflux (l'anhydride éthanoïque se vaporise à 139 °C).
 - Température élevée pour favoriser la cinétique, mais pas trop pour éviter la dénaturation des réactifs ou des produits.
 - Durée de la réaction : assez longue pour avoir un bon avancement, assez courte car réaliser la réaction est énergivore (un chauffe-ballon agitateur consomme environ 150 W).
 - Présence de catalyseur(s)
 - Parler du montage Dean-Stark pour l'estérification : on élimine les produits au fur et à mesure, ce qui permet d'améliorer le rendement de la réaction.

Transition : Un autre paramètre peut changer du tout au tout le rendement d'une synthèse : la sélectivité. Pour le comprendre, on considère la synthèse d'un autre composé aux effets proches de ceux de l'aspirine : le paracétamol.

2 Sélectivité en synthèse organique

Écran

Synthèse du paracétamol :

- Réactifs,
- Réactif limitant,
- Produits,
- Conditions expérimentales.

2.1 Réactifs chimiosélectifs et synthèse sélective

- Tracer la molécule de para-aminophénol au tableau. Il s'agit d'un composé polyfonctionnel.

- Synthèse de l'aspirine : le groupement hydroxyle réagit avec l'anhydride acétique. Quel groupement réagit avec l'anhydride acétique pour la synthèse du paracétamol? Montrer les sites donneurs de doublets d'électrons, écrire les formules des deux produits possibles (N-(4-hydroxyphényl)acétamide et acétate de 4-aminophényl).
- Montrer les spectres infrarouges du réactif et du produit. On confirme bien la formule développée du paracétamol : c'est le groupement fonctionnel amine qui a réagi!
- Définition de réactif chimiosélectif et de réaction sélective. (La sélectivité dépend des conditions expérimentales)
- Ce concept est très important : si l'anhydride n'était pas sélectif, la synthèse aurait un rendement bien plus bas puisqu'on produirait un composé indésirable.

[3] p 500

Écran

Spectres IR : attribution des pics, puis comparaison avec le réactif. On observe que le double pic des deux liaisons N—H (modes symétrique et antisymétrique) est devenu un pic simple.

Transition : Comment faire lorsqu'on ne peut pas trouver de réactif chimiosélectif adapté à la synthèse désirée?

2.2 Protection de fonctions

Écran

Molécule A que l'on souhaite transformer en molécule B ([3] p 501).

- On a une molécule A, on veut la molécule B.
- Première possibilité : NaBH_4 ou LiAlH_4 , mais aucun des deux ne fonctionne (ils détruisent respectivement soit la mauvaise liaison $\text{C}=\text{O}$, soit les deux). On réalise une protection par acétalisation (groupe qui n'est pas à connaître).
- Caractéristiques attendues d'un groupe protecteur : réagit de manière sélective, reste stable, peut être enlevé facilement.
- Protection-déprotection : cela rajoute au moins deux étapes dans la synthèse et va impacter le rendement!

[3] p 501

2.3 Application à la synthèse peptidique

- Exemple avec deux acides aminés : alanine (Ala) et glycine (Gly).
- Représenter les acides aminés et les différents produits possibles : Ala-Gly, Gly-Ala, Ala-Ala, Gly-Gly.
- Montrer la réaction avec protection et déprotection.

[3] p 501

Écran

Synthèse d'un dipeptide spécifique à l'aide d'une protection/déprotection.

Conclusion

- On a énormément de paramètres à prendre en compte : tout d'abord le rendement, puis le coût, la sécurité...
- Ouvrir sur la stéréosélectivité, qui est un autre type de sélectivité tout aussi important
- Protection/déprotection : on peut aussi faire des synthèses enzymatiques hautement sélectives.

7 Dosages

Niveau Lycée

Prérequis

- Spectrophotométrie
- Réactions acide/base, pH-mètre
- Dilution

Bibliographie

- [1] Stanislas ANTCZAK, Jean-François Le MARÉCHAL et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hatier, 2012.
- [2] *Dosage du Destop par deux méthodes*. URL : <http://www.physagreg.fr/CoursTS/Chimie/TP/Chimie-TP8-prof.pdf>.
- [3] EFSA PANEL ON FOOD ADDITIVES AND NUTRIENT SOURCES ADDED TO FOOD (ANS). « Scientific Opinion on the re-evaluation of Patent Blue V (E 131) as a food additive ». In : *EFSA Journal* 11.3 (2013), p. 2818. DOI : 10.2903/j.efsa.2013.2818. URL : <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2903/j.efsa.2013.2818>.
- [4] Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Nathan, 2012.
- [5] Mathieu RUFFENACH, Theirry CARIAT, Valérie MORA et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Bordas, 2012.

Introduction

- Produits chimiques du quotidien : médicaments, nourriture (colorants, etc.), produits d'entretien...
- Il existe des doses maximales par jour pour chaque produit chimique
- Importance de l'étape de *contrôle qualité* dans la synthèse : s'assurer que l'on respecte bien les normes de sécurité
- Exemple : affaire du talc de Morhange (traces d'un produit toxique en trop grande quantité provoquant la mort de dizaines de bébés)
- Définition de dosage : méthode permettant de déterminer la concentration d'une espèce en solution ([4] page 451, à écrire au tableau).
- Montrer l'échelle de teintes du bleu E131, et la solution de schtroumpf : on peut comparer les absorbances, c'est le dosage par étalonnage.

1 Dosages par étalonnage

1.1 Principe de la méthode

On présente ici le dosage par étalonnage à travers la spectrophotométrie.

- Définition : on compare l'absorbance d'une solution de concentration inconnue avec les absorbances de solutions étalons de concentrations connues ([5]).
- Courbe d'étalonnage : absorbance mesurée pour chaque concentration, régression linéaire

7 Dosages

- C'est une droite car on a la loi de Beer-Lambert (pas de symbole somme car on a une seule espèce) :

$$A = \varepsilon cl$$

Écran

Schéma avec les tubes à essai de concentrations variables.

Expérience

Dosage du bleu patenté E131 dans les schtroumpfs ([4] page 111).

- Courbe d'étalonnage en préparation :
 - Dissoudre la partie bleue d'un schtroumpf (bien coupée en petits bouts) dans environ 40mL d'eau distillée chauffée
 - Compléter à 50 mL dans une fiole jaugée
 - Concentration obtenue : un peu moins de $9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ droite d'étalonnage de $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - Préparation de la solution mère de bleu patenté ($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en deux dilutions successives
- Blanc en préparation
- Comparaison qualitative sur l'échelle de teintes
- Dilution + point sur la courbe d'étalonnage face au jury
- Régression + calcul de la concentration face au jury
- Comparaison à la DJA : $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ([3])

Transition : Cependant toutes les solutions ne sont pas colorées : comment faire dans ce cas? On veut ici mesurer la concentration en NaCl d'un sérum physiologique.

1.2 Conductimétrie et étalonnage

- Sérum physiologique : NaCl devient $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.
- Passage du courant dans une solution : lié aux ions
- Possible de déterminer la concentration en ions en mesurant la facilité de passage du courant : la *résistance*
- Loi de Kohlrausch par analogie avec Beer-Lambert

Écran

- Tableau comparatif entre Kohlrausch et Beer-Lambert permettant d'amener le principe de mesure par conductimétrie
- Schéma d'un conductimètre
- Courbe d'étalonnage

Expérience

Dosage de NaCl dans un sérum physiologique ([5] page 471).

- Courbe d'étalonnage + régression en préparation
- Blanc en préparation
- Uniquement calcul de la concentration face au jury (on reviendra sur la manip ensuite)

Transition : L'étalonnage est efficace mais lent et nécessite de posséder le produit que l'on souhaite doser. Une méthode différente existe : le titrage

Écran

Slide avec tableau comparatif étalonnage/titrage rempli seulement à moitié

2 Dosages par titrage**2.1 Principe et réaction support**

On présente ici le dosage par titrage à travers le titrage conductimétrique du sérum physiologique.

Écran

Schéma général d'un dispositif de titrage

- Définition : une espèce à titrer réagit avec une quantité connue d'une espèce titrante ([4] page 468).
- Réaction support de titrage : *rapide et quasi-totale*
- Ici c'est $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$
- Faire l'expérience, observer le changement de pente.
- Faire un tableau d'évolution des concentrations, l'utiliser pour justifier les changement de pentes. Ce changement a lieu lorsque l'on a consommé entièrement l'un des réactifs : il s'agit de l'*équivalence*.
- Définition de l'équivalence : réactifs introduits en proportions stchiométriques.

[1] p 477

[4] p 468

Écran

Réaction support du titrage et valeurs obtenues.

Expérience

Dosage de NaCl dans un sérum physiologique ([1] page 476).

- Solutions préparées en préparation
 - Courbe face au jury
 - Prendre environ 10 points, de quoi montrer la rupture de pente
 - Prévoir en préparation une courbe qui fonctionne à montrer si besoin
- Conclusion : pour un titrage conductimétrique on a *rupture de pente* à l'équivalence, dû à des différences de conductivité ionique molaire.

2.2 Dosage acido-basique et indicateurs

- On peut aussi étudier l'évolution d'une autre grandeur physique, par exemple le pH.
- C'est adapté aux dosages faisant intervenir une *réaction acido-basique*

Écran

- Présentation du Destop, concentration théorique
 - Simulation du dosage, réaction de dosage
- On a un *saut de pH* à l'équivalence : on peut le repérer directement avec un indicateur coloré, c'est plus rapide.

Expérience

Dosage de HO^- dans le Destop ([2]).

- Solutions préparées en préparation
- Simulation du dosage pour justifier l'utilisation de l'indicateur coloré, le BBT ici
- Remplissage de la burette et virement avec indicateur coloré face au jury

— S'il reste du temps : méthode des tangentes sur une courbe obtenue en préparation.

Conclusion

Écran

Tableau comparatif complet entre étalonnage et titrage.

- On a vu de nombreuses techniques de contrôle de qualité
- Pour aller plus loin : potentiométrie, méthodes indirectes
- Contrôle de qualité par CCM, T_{fus} ...
- Suivi cinétique par dosage

Attention

Pour toutes les expériences de cette leçon, il est crucial de bien *évaluer les incertitudes*! C'est le principe même du contrôle de qualité. Idéalement avec GumMC proprement une première fois, puis seulement en donnant le résultat après.

Niveau Lycée

Prérequis

- Tableau d'avancement
- Équilibre chimique
- Oxydoréduction
- Loi de Beer-Lambert

Bibliographie

- [1] Stanislas ANTCZAK, Jean-François Le MARÉCHAL et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hatier, 2012.
- [2] André DURUPHTY, Thierry DULAURANS et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.
- [3] Société Chimique de FRANCE. *Données sur les principaux produits chimiques*. URL : <https://www.leelementarium.fr/>.
- [4] Gilles MABILON. « Dépollution catalytique des gaz d'échappement automobiles ». In : *L'Actualité Chimique* 229 (1999), p. 117-120.
- [5] Jacques MESPLÈDE et Jérôme RANDON. *100 manipulations de chimie générale et analytique*. Bréal, 2004.
- [6] Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Nathan, 2012.
- [7] Mathieu RUFFENACH, Theiry CARIAT, Valérie MORA et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Bordas, 2012.

Introduction

- Durée des réactions chimiques jamais vraiment étudiée, alors que c'est important dans la vie de tous les jours
- Réfrigérateur : réactions de dégradation lentes
- Synthèses industrielles : réactions les plus rapides possibles
- Objectif : quantifier la rapidité et identifier les facteurs importants.

1 Vitesse d'une réaction chimique

1.1 Réactions rapides, réactions lentes

Expérience

Illustration de réactions rapides et lentes :

- $2\text{I}^{-}(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, réaction lente (voir [5] p 199)
- $\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{I}^{-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgI}(\text{s})$, réaction rapide.

- Définitions de réactions rapides et lentes

[2] p 234

- Exemples : la première réaction de l'expérience est lente tandis que la seconde est rapide.
- Réactions de dismutation de H_2O_2 et de l'eau de Javel : $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ([2] p 231) et $3\text{ClO}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}_3^-(\text{aq})$ ([3]). Ces réactions sont lentes, mais expliquent les dates de péremption.
- Durée d'une transformation.

[6] p 265

Transition : Comment quantifier la durée d'une transformation ?

1.2 Suivi temporel d'une réaction

- Définition de suivi temporel ([7] page 238). Il nous permettra de remonter à la durée de la réaction.
- Pour réaliser un suivi temporel, on doit connaître les quantités de matière au cours du temps. Possibilités : mesure de l'absorbance pour des espèces colorées, de la pression pour des gaz. On trace donc $c = f(t)$.
- Réaliser l'expérience. Comment peut-on quantifier la durée dans notre cas ? On choisit une valeur particulière de durée, appelée *temps de demi-réaction*.
- Définition du temps de demi-réaction. Calcul dans le cas de l'expérience réalisée (on s'attend à $t_{\frac{1}{2}} \simeq 60\text{s}$).
- On peut aussi réaliser un suivi par CCM successives : voir [1] page 278. Dans ce cas, on n'a pas accès aux concentrations précises, mais on peut définir un seuil à partir duquel il n'y a plus de réactifs.

[7] p 238

[6] p 266

Expérience

Réaction des ions iodure avec les ions peroxodisulfate ([5] p 199)

- Doubler la concentration en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ afin d'avoir un temps de réaction plus court. On atteindra des absorbances de l'ordre de 2.
- Attention : en doublant la vitesse, on risque de ne pas voir l'essentiel du début de la courbe de vitesse. Pour résoudre ce problème, on peut décider de revenir aux concentrations du protocole, ou mélanger directement dans la cuve spectro. Le problème de cette dernière solution est que l'on ne maîtrisera pas précisément les concentrations.
- Lancer le suivi spectro au début de la leçon afin d'avoir un spectre disponible à ce moment.

Transition : Quels sont les facteurs qui jouent sur la vitesse d'une réaction ?

2 Facteurs cinétiques

2.1 Influence de la température

Expérience

Ions iodure et peroxodisulfate dans un bécher à 70°C et dans un bécher à 0°C .

- La réaction a une énergie d'activation de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, donc on s'attend environ à un doublement de la vitesse tous les 10°C .
- Effet de la température sur la cinétique de manière générale.
- Interprétation en terme de nombre de chocs et d'efficacité des chocs. Montrer l'animation Flash.
- Compromis entre vitesse et coût énergétique.
- Applications : réfrigérateur, trempe chimique (dilution + bain de glace)

[6] p 267

[2] p 235

Écran

Animation Flash simulant une réaction chimique : <http://scphysiques.free.fr/TS/chimie/TS/cinetique2.swf>.

- Montrer que pour des concentrations égales, le temps de demi-réaction diminue lorsque la température augmente car les chocs sont plus nombreux.

2.2 Influence de la concentration**Expérience**

Réaction des ions iodure avec les ions peroxodisulfate avec des concentrations différentes.

- On double la concentration en ions I^- : ceux-ci étant largement en excès, le facteur k apparent est multiplié par 2 (l'ordre en I^- étant 1). Ainsi le temps de demi-réaction est divisé par 2.
 - Réaliser un suivi spectro afin de pouvoir mesurer quantitativement le temps de demi-réaction. On devrait avoir besoin de 2 à 3 minutes seulement : lancer le suivi au début de la partie sur l'effet de la température.
- Évolution plus rapide pour des concentrations plus élevées. [2] p 235
- Interprétation en terme de probabilité de choc, le montrer sur l'animation.
- Autre facteurs comme le solvant, la surface de contact...

Écran

Montrer à nouveau l'animation en faisant varier les concentrations.

- Garder des quantités de matière initiales égales
- Laisser le tracé se faire en entier, puis en relancer un nouveau : cela permet de superposer les courbes.

Transition : Sans modifier les conditions physiques de la réaction, peut-on améliorer sa cinétique?

3 Utilisation d'un catalyseur**3.1 Catalyse homogène****Expérience**

Dismutation de H_2O_2 : ajout d'ions Fe^{2+} ([5] p 212)

- On pourrait aussi mettre des ions Fe^{3+} , la catalyse fonctionnerait de même (les deux réactions seraient les mêmes, voir remarque).
 - Utiliser une solution diluée de H_2O_2 !
 - Si on le souhaite, on peut « caractériser » le gaz produit en plaçant une allumette : en effet O_2 agit comme comburant.
 - Montrer à côté du H_2O_2 sans ions fer, comme « témoin ».
 - La couleur orangée est due aux ions Fe^{3+} en solution ; vu que l'on met des ions Fe^{2+} ici, on s'attend à une couleur plutôt verte.
- Définition de catalyseur. Donner l'équation de la réaction et montrer que les ions Fe^{2+} n'apparaissent pas. [6] p 268

Remarques

On peut probablement expliquer cette catalyse par deux réactions : H_2O_2 et Fe^{2+} réagissent pour former H_2O et Fe^{3+} , puis H_2O_2 réagit avec Fe^{3+} pour former O_2 et reformer Fe^{2+} . C'est expliqué pour la catalyse de l'oxydation des ions iodure par le peroxydisulfate dans [2] p 237. On peut aussi faire la catalyse dans l'autre sens, en ajoutant des ions Fe^{3+} .

3.2 Catalyse hétérogène**Expérience**

Dismutation de H_2O_2 : fil d'argent ou de platine ([5] p 212).

- Apparemment, le platine fonctionne moins bien que l'argent.
- Une fois la réaction faite, montrer que l'on peut récupérer le fil de platine. On peut même montrer qu'il n'a pas changé de masse.

— Utilisation pour les pots catalytiques : au lieu de rejeter des gaz dangereux pour l'environnement comme NO et CO, on réalise les réactions suivantes, qui peuvent avoir lieu grâce à la catalyse hétérogène :

- $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ (réduction de NO par CO, catalysée par le rhodium ou le palladium),
- $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$ (oxydation de CO par O_2 , catalysée par les métaux précieux comme le rhodium, le palladium ou le platine).

Voir [4] pour plus de détails.

3.3 Catalyse enzymatique**Expérience**

Dismutation de H_2O_2 : ajout de navet (contenant de la catalase).

- On peut préférer utiliser du jus de navet, qui est plus efficace.
- Vérifier en préparation que l'on peut voir un dégagement gazeux suffisamment rapidement; sinon, utiliser une solution de H_2O_2 plus concentrée.

— Intérêts de la catalyse enzymatique : très efficace, basse température, peu de rejets.

[6] p 270

Écran

Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients de chaque catalyseur ([6] page 270).

Conclusion

Ouverture sur les lois de vitesse afin d'être plus quantitatif et de mettre en avant différents comportements.

Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique

Niveau Lycée

Prérequis

- Loi de Beer-Lambert
- Structure des molécules organiques
- Synthèse organique
- Température de fusion

Bibliographie

- [1] Nicolas COPPENS et Valéry PRÉVOST. *Physique Chimie Première S*. Nathan, 2015.
- [2] André DURUPHTY, Thierry DULAURANS et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.
- [3] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI*. Dunod, 2016.
- [4] *L'analyse spectrale : spectroscopies IR et RMN*. URL : <https://phychim.ac-versailles.fr/IMG/pdf/Documents-formation-spectroscopies.pdf>.
- [5] Jean-François Le MARÉCHAL et Romain BARBE. *La chimie expérimentale. Chimie organique et minérale*. Dunod, 2007.
- [6] Jacques MESPLÈDE et Christine SALUZZO. *100 manipulations de chimie*. Bréal, 2002.
- [7] Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Nathan, 2012.

Introduction

- On a déjà vu avec la loi de Beer-Lambert que les propriétés d'absorption d'une molécule sont reliées à sa structure.
- Comment exploiter ces propriétés?
- Objectif : déterminer la structure d'une molécule synthétisée, de façon complémentaire aux méthodes déjà connues.

Transition : Première possibilité : étudier la couleur de la solution.

1 Spectroscopie UV-visible

- Synthèse de l'indigo : présenter le protocole. L'acétone étant en excès, le 2-nitrobenzaldéhyde est le réactif limitant. [7] p 492
- Rappel du principe du spectrophotomètre. Spectre d'absorption $A = f(\lambda)$.
- Origine de l'absorption : les doubles liaisons conjuguées (et certains groupes chromophores). [1] p 97
- Tracer les deux spectres pour l'indigo : identifier les λ_{\max} .

Expérience

Synthèse de l'indigo : tracé du spectre UV-visible ([5] p 136 et [7] page 492)

- On n'effectue que le traitement des résultats, pas la synthèse ou l'essorage. En effet, l'essorage ne fonctionne pas bien sur les frittés disponibles.
- Faire le blanc en préparation
- Lancer le tracé du spectre (dichlorométhane ou éthanol), et discuter pendant ce temps du spectre du produit commercial. Discuter de la couleur.
- Superposer les deux spectres si possible
- Calculer le rendement.
- Attention : avec les quantités de soude de [5], c'est la soude qui est limitante... Il faut donc en augmenter la quantité!

Écran

- Protocole de la synthèse
- Principe de la spectrophotométrie UV-visible
- Cercle chromatique

Transition : La spectroscopie UV-visible renseigne sur le système de doubles liaisons conjuguées, et fonctionne particulièrement pour les molécules colorées. Cependant, on n'a qu'une information globale sur la molécule, sans précisions sur son squelette.

2 Spectroscopie infrarouge

2.1 Présentation

Expérience

Synthèse du paracétamol ([6] p 145)

- Deux possibilités :
 - Si le produit initial était pur, avoir un brut réactionnel qui cristallise en début de leçon. Essorer le brut puis mesurer T_{fus} du produit sec.
 - Si une recristallisation était nécessaire, la lancer en préparation et laisser cristalliser en début de leçon. Essorer le produit recristallisé, mesurer sa T_{fus} et donner la T_{fus} du brut mesurée en préparation.
- Peut-on vérifier par spectroscopie que l'on a bien obtenu du paracétamol?

Écran

- Spectre UV-visible du paracétamol : on ne peut pas l'obtenir avec notre matériel et ça ne résout pas le problème de la résolution des groupes fonctionnels.
- Spectre IR
- Spectre infrarouge : nombre d'onde en abscisse, transmittance en ordonnée. Bandes d'absorption, caractérisées par leur position, leur largeur et leur intensité. [7] p 117
- Origine de l'absorption : la vibration des liaisons. Un spectre IR renseigne donc sur la nature des liaisons présentes, et ainsi sur les groupes caractéristiques présents dans une molécule donnée. [2] p 96

Transition : Quelles sont les bandes associées à chaque type de liaison que l'on connaît?

2.2 Bandes associées aux différentes liaisons

Écran

- Spectres IR du pentane, du pentanal, du pentanol, du pent-1-ène, du pentan-1-amine.
- Table de données IR. Mentionner la différence en phase gaz car il n'y a plus d'interactions intermoléculaires.

Remarques

Sur certains spectres, on observe une bande supplémentaire à 1800 cm^{-1} . Il s'agit d'une harmonique des bandes correspondant aux liaisons C—H en-dessous de 1000 cm^{-1} . Voir [4]

Transition : Appliquons ceci à la molécule que l'on a synthétisée : le paracétamol.

2.3 Application à l'identification de molécules

Écran

- Spectre IR du paracétamol. On trouve une C=O, une C=C (qui sont en fait plusieurs, abaissées car on a un cycle), une O—H (sans doute superposée à des C—H) et une N—H.
- Spectre de l'indigo. On reconnaît N—H, C=O. Les C=C sont multiples sous 1500 cm^{-1} , et les C—H sont sans doute recouvertes par N—H.
- Spectres IR de l'éthanol et du propanol.

Transition : Montrer les spectres IR de l'éthanol et du propanol. Ces spectres sont indiscernable... sauf leur empreinte digitale! Mais on aurait besoin d'un spectre de référence. On voudrait donc un moyen de déterminer la position relative des différentes fonctions. Pour ce faire, on utilise un dernier type de spectroscopie.

3 Spectroscopie RMN

3.1 Description et déplacement chimique

- Les noyaux d'hydrogène, lorsque l'échantillon est placé dans un champ magnétique, peuvent absorber un rayonnement à certaines fréquences dites *de résonance*. On parle de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [7] p 136
- Montrer les spectres de l'éthanol et du propanol : on voit que l'on peut séparer les deux molécules. C'est l'occasion d'introduire le tracé d'un spectre RMN :
 - déplacement chimique δ en abscisse, grandeur sans dimension en parties par million (ppm), afin d'avoir des spectres indépendants du spectromètre utilisé,
 - axe orienté de droite à gauche,
 - signaux sous forme de pics.
- Montrer les spectres de l'éthane et du méthoxyméthane
- À chaque fois, on a 6 protons mais un seul signal : notion de protons équivalents. [2] p 98
- La valeur de δ dépend de l'environnement chimique (ici présence ou non de O électro-négatif) [7] p 137
- Montrer enfin le spectre RMN du paracétamol.

Écran

- Spectres RMN de l'éthanol et du propanol
- Spectres RMN de l'éthane et du méthoxyméthane.
- Table de déplacements chimiques ([7] p 138)
- Spectre RMN du paracétamol

Remarques

Si δ est plus grand, la fréquence de résonance est plus grande donc le champ \vec{B} vu est plus grand. Cela arrive par exemple dans le cas des H reliés à des atomes très électronégatifs : ceux-ci prennent tous les électrons et ces électrons ne peuvent plus écranter \vec{B} .

Transition : Il reste une partie non discutée : la courbe d'intégration. Celle-ci permet de prendre en compte le fait que le signal n'est pas le même selon le nombre de protons équivalents mis en jeu.

3.2 Courbe d'intégration

- Aire sous la courbe proportionnelle au nombre de protons responsables du signal. Courbe d'intégration. [7] p 139
- Identifier les groupes de protons équivalents sur le paracétamol. Remarquer qu'on a le bon nombre de protons total.

Écran

Spectre RMN du paracétamol.

Transition : Zoomons sur la partie gauche du spectre : il y a parfois des pics sous la forme de doublets (comme on pouvait le voir sur l'éthanol et le propanol).

3.3 Multiplicité des signaux

- Protons voisins, règle des $(n + 1)$ -uplets : un groupe de protons équivalents possédant n voisins non équivalents à ce groupe de protons est caractérisé par un multiplet de $n + 1$ pics. [7] p 139
- Voisins : distance de 3 liaisons au maximum.
- Les protons équivalents ne se couplent pas, les protons liés à un atome électronégatif sont « protégés ». [2] p 99
- Attribuer les pics du spectre RMN du paracétamol :
 - Groupe de 3 : cohérent avec la table des δ
 - Pour les protons seuls, on peut différencier les pics en sachant que les atomes électronégatifs déblindent les protons. Cependant, il ne faut pas le dire...
 - Dire qu'il y a des tables qui permettent d'attribuer, et que les valeurs élevées de δ sont liées à la présence du cycle aromatique.
- Si on a le temps, attribuer les pics pour l'éthanol et le propan-1-ol.

Écran

Attribution des pics pour l'éthanol et le propanol.

Conclusion

- Parler de suivi par spectroscopie.
- Parler des méthodes d'analyse chez la police scientifique ou aux douanes (vanilline, vin... [3], activité documentaire page 538)

Remarques

- La spectrométrie est destructive tandis que la spectroscopie ne l'est pas.
- Pourquoi les protons d'un cycle aromatique sont-ils blindés? Si on applique un champ \vec{B} orthogonal au plan de la spire, les électrons du cycle créent un champ qui s'oppose à \vec{B} dans la spire. Cependant ce champ induit change de sens hors de la spire, et la norme du champ magnétique augmente dans cette zone! Les hydrogènes se trouvant à l'extérieur du cycle, ils voient un champ plus fort et sont blindés. On a en général un « cône de blindage ». Pour les alcènes, on a le même effet, mais pour les alcynes les hydrogènes se trouvent dans la zone de déblindage.

Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques

Niveau Lycée

Prérequis

- Nomenclature
- Représentation de molécules
- Techniques expérimentales en synthèse organique

Bibliographie

- [1] Mireille BLANCHARD-DESCE et al. *Chimie organique expérimentale*. Hermann, 1987.
- [2] André DURUPHY, Thierry DULAURANS et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.
- [3] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC**. Dunod, 2014.
- [4] Jacques MESPLÈDE et Christine SALUZZO. *100 manipulations de chimie*. Bréal, 2002.
- [5] John A. OLMSTED. « Synthesis of Aspirin : A General Chemistry Experiment ». In : *Journal of Chemical Education* 75.10 (oct. 1998), p. 1261. DOI : [10.1021/ed075p1261](https://doi.org/10.1021/ed075p1261). URL : <https://doi.org/10.1021/ed075p1261>.
- [6] Mathieu RUFFENACH, Theiry CARIAT, Valérie MORA et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Bordas, 2012.
- [7] Marc-Alexandre SCHOTT et al. *Chimie PCSI*. de boeck, 2014.

Introduction

- Un chimiste de synthèse cherche à obtenir des espèces à partir de certains réactifs : *modification de la formule topologique* des molécules
- Exemple de la pétrochimie (grosses chaînes carbonées que l'on casse) et des médicaments (molécules obtenues dans la nature que l'on souhaite modifier)
- Lors de la leçon on illustrera ces deux aspects par des expériences

Expérience

- Recristallisation du produit de l'expérience 3. Il faut expliquer qu'on fait ça pour purifier le produit d'une expérience et qu'on précisera ce qu'on a fait plus tard. Avoir prévu du produit déjà recristallisé à caractériser.
- Préparer et lancer la CCM.

Écran

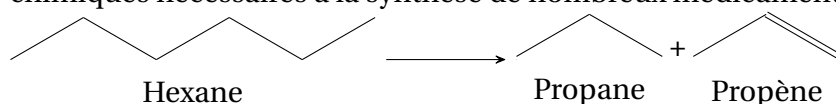
Exemples de transformations en pétrochimie et en synthèse de médicaments.

Transition : Montrer des exemples de transformations en pétrochimie (un craquage catalytique) et en synthèse de médicaments. On voit que l'on a différents types de transformations : on va les classer.

1 Transformations en chimie organique : aspects macroscopiques

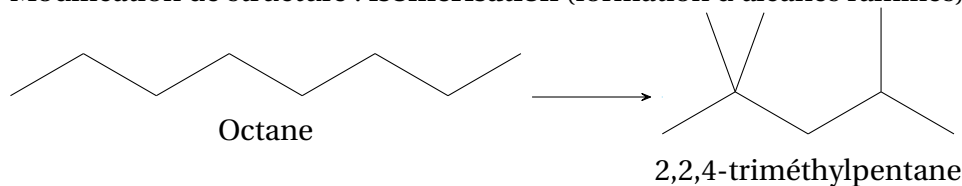
1.1 Modifications de la chaîne carbonée

- Suivre les exemples de [2] p 285.
- Définition : modifier la chaîne carbonée sans modifier les groupes caractéristiques
- Raccourcissement : **craquage catalytique**, utilisé en industrie pour fabriquer des produits chimiques nécessaires à la synthèse de nombreux médicaments, matériaux, etc. Exemple :



- Allongement : par exemple la polymérisation du styrène.
- Modification de structure : **isomérisation** (formation d'alcane ramifiés)

[6] p 295



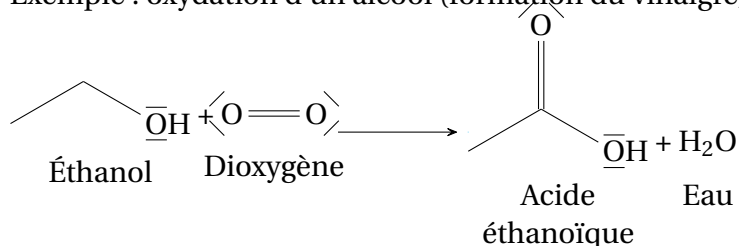
Remarques

- En modification de la structure, on a aussi la **cyclisation** et la **déshydrocyclisation**
- Connaître la définition de l'indice d'octane (IO)
- Connaître le mécanisme de réaction du dibrome sur les alcènes

Transition : Il existe d'autres transformations : les modifications du groupe caractéristique.

1.2 Modifications du groupe caractéristique

- Exemple : oxydation d'un alcool (formation du vinaigre)



- Autre exemple : synthèse de l'aspirine.

[2] p 280

Remarques

De façon plus générale, on a affaire ici à l'*oxydation ménagée* d'un alcool primaire, qui consiste en l'oxydation d'un alcool primaire avec l'oxydant en excès : on forme d'abord un aldéhyde puis un acide carboxylique. Les bactéries réalisent cette opération dans le corps, en utilisant de l'ATP.

Expérience

Réduction du benzile en hydrobenzoïne méso ([4] p 109, [1] p 303).

- Effectuer la CCM face au jury
- Prévoir une plaque de CCM qui fonctionne en préparation
- Important de mesurer la température de fusion et de calculer le rendement : on peut tout simplement donner la T_{fus} obtenue en préparation puisqu'on en mesure une plus tard dans la leçon.
- Montrer le spectre IR du produit : identifier les pics.
- Voir [7] p 640 pour le mécanisme réactionnel. En fin de réaction (dans l'éthanol), on a $\text{B}(\text{OEt})_4^-$, Na^+ (et il y a une erreur dans le livre car le mécanisme est écrit avec du méthanol). Le caractère méso du produit s'explique par l'attaque sur la face la moins encombrée, une fois le premier groupement carbonyle réduit. En réalité le mécanisme est plus compliqué : on a une liaison hydrogène avec l'éthanol, qui implique un « mécanisme à 6 centres ».

Écran

- Schéma de la manip complète, avec équation bilan, nombres d'équivalents

Transition : On aimerait pouvoir classer les réactions dans des catégories mieux définies, selon la variation du squelette de la molécule.

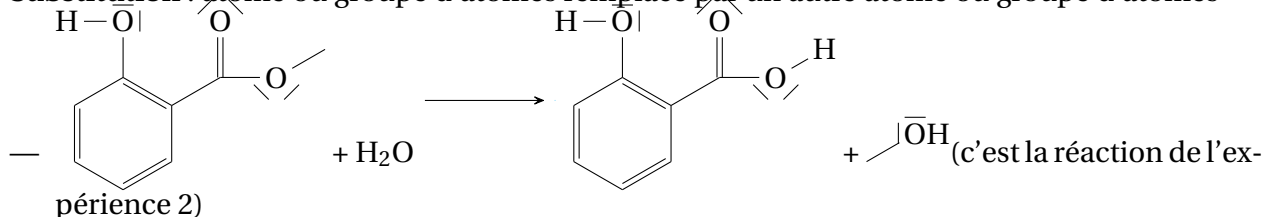
Expérience

Mettre le ballon de recristallisation dans un cristalliseur contenant de l'eau glacée et triturer pour faciliter la formation de cristaux.

1.3 Différentes catégories de réactions**Écran**

Définitions.

- **Substitution** : atome ou groupe d'atomes remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes



- **Addition** : atome ou groupes d'atomes ajoutés aux atomes d'une liaison multiple



- Donner aussi la réaction de l'expérience 1 : on additionne les hydrogène sur le groupe carbonyle.

- **Élimination** : atome ou groupe d'atomes portés par des atomes adjacents éliminés pour former une liaison multiple. Exemple de [2] p 287 :



Remarques

- Test au dibrome : halogénéation d'un alcène
- avec du dihydrogène : former un alcane à partir d'un alcène
- Bien insister sur le fait qu'une substitution est un remplacement et une addition est un ajout en entourant bien les groupes

Transition : On veut désormais comprendre comment ces mécanismes s'expliquent au niveau microscopique

2 Échelle microscopique : la liaison polarisée

2.1 Liaison covalente polarisée

- Deux liaisons connues : covalente (doublet partagé, exemple H—H) et ionique (électrons captés par l'anion, exemple Na^+Cl^-). Cas général plus complexe.
- Rappel de l'électronégativité : capacité d'un atome à attirer les électrons des liaisons covalentes.
- Conséquence pour une liaison : nuage électronique plus localisé sur un des atomes. Placement des charges δ^+ et δ^- pour des liaisons, dessin du nuage électronique pour la liaison C—O.

[2] p 306

Écran

Site <https://www.ptable.com/> avec table périodique en électronégativité :

- Remarquer que le carbone est généralement celui qui a l'électronégativité la plus faible
- donner les électronégativités de l'oxygène, de l'azote, du chlore
- Préciser que en général les liaisons C—O et C—N sont polarisées mais que les liaisons C—H ne le sont pas.

Transition : Utiliser cette compréhension des liaisons pour repérer les sites réactifs de la molécule

2.2 Sites donneurs et accepteurs de doublets

- Définir « donneur de doublet d'électrons » (ou *nucléophile*) : doublets non liants, charge partielle δ^- , ou encore liaison multiple.
- Définir « accepteur de doublet d'électrons » (ou *électrophile*) : δ^+ .
- Repérer les sites accepteur et donneur sur l'eau, l'acétone et le benzène.

[2] p 307

Attention

- Les noms « nucléophile » et « électrophile » ne sont pas au programme en Terminale S, mais ils le sont en STL. On peut donc les utiliser mais il faut savoir le justifier...
- Les lacunes ne sont pas au programme de lycée donc il ne faut pas en parler.

Transition : Revenir sur l'équation-bilan de l'expérience 2 dans la catégorie substitution. Écrire les sites accepteurs et donneurs. On voit que ceux-ci sont les lieux où la réaction ajoute ou retire des atomes : on peut donc comprendre ce qui se passe en terme d'échange d'électrons

3 Mécanismes réactionnels

- Définition du mécanisme réactionnel : ensemble des étapes qui réalisent le passage des réactifs aux produits. [2] p 308
- Flèches courbes pour représenter le mouvement d'électrons.
- Bien définir le formalisme des flèches : partent d'un doublet donneur pour aller vers un atome (accepteur). Elles représentent la formation ou la destruction de liaisons.
- Faire *au tableau* le mécanisme réactionnel de la réduction d'une cétone (typiquement l'acétone) par H^- , en utilisant les sites accepteurs et donneurs vus précédemment. Il s'agit d'un mécanisme simplifié, mais bien expliquer que le mécanisme réel est plus complexe : on modélise $NaBH_4$ par H^- au niveau lycée. [2] p 309
- Faire l'expérience de saponification, tracer le salicylate de méthyle au tableau et repérer les sites donneurs et accepteurs, puis montrer le mécanisme.

Expérience

Saponification du salicylate de méthyle [5] (créant le réactif nécessaire à la synthèse de l'aspirine)

- Recristallisation, essorage Buchner et Kofler devant le jury
- Rendements avant et après recristallisation

Écran

- Schéma du montage avec quantités de matière et réactif limitant
- Mécanisme réactionnel ([3] chapitre « réactions d'addition-élimination »)
- On aurait pu penser qu'on avait une substitution au niveau macroscopique
- Mais en fait c'est plein d'additions et d'éliminations les unes après les autres!
- Le mécanisme réactionnel apporte donc des informations en plus de la transformation macroscopique.

Conclusion

- Résumé sur l'importance de la description microscopique, qui permet de prévoir la vitesse de la réaction par exemple
- Ouverture sur la sélectivité : à partir du mécanisme, on peut voir quels groupes vont réagir et quelles peuvent être les réactions parasites. On en a vu un exemple ici, sans le savoir : on forme un certain stéréoisomère de l'hydrobenzoïne méso.

Remarques

- On écrit les équations bilan avec des flèches simples et non pas des doubles flèches. Explication de ce choix : ils n'ont pas encore vu les équilibres (c'est pas forcément vrai), et surtout on a réaction totale par définition en chimie de synthèse.
- Lors de chaque transformation, il faut bien parler des groupes caractéristiques qui sont modifiés, et réutiliser au maximum les exemples des réactions.

Niveau Lycée (Terminale SPCL)

Prérequis

- Titration (principe, méthode des tangentes)
- Oxydoréduction

Bibliographie

- [1] Anne-Sophie BERNARD et al. *Techniques expérimentales en chimie*. Dunod, 2018.
- [2] Danielle CACHAU-HEREILLAT. *Des expériences de la famille Réd-Ox, 2ème édition*. de boeck, 2011.
- [3] André DURUPHTY, Thierry DULAURANS et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.
- [4] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI*. Dunod, 2016.
- [5] Thomas ZABULON. « Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie ». In : *Bulletin de l'union des physiciens* 926 (2010).

Remarques

- Le rapport 2015 précise bien que dans cette leçon sont attendues l'électrode en verre (pour le pH) et la cellule conductimétrique (bien qu'il ne s'agisse pas réellement d'un capteur électrochimique...). Une façon de régler le problème est de définir un capteur électrochimique comme un capteur qui mesure une grandeur électrique pour remonter à une grandeur chimique.
- C'est une leçon de filière technique : il faut insister sur les *capteurs* eux-mêmes, comment ils sont construits.

Introduction

- Définition : un capteur électrochimique relie une grandeur chimique à une grandeur électrique mesurée.
- Quelles grandeurs peut-on mesurer? Différence de potentiel (potentiométrie) ou résistance (conductimétrie).

1 Capteurs potentiométriques : les électrodes

1.1 Définition

- Définition d'une électrode : donner la version au programme, à savoir « une électrode est un système constitué par les deux membres d'un couple oxydant/réducteur et éventuellement d'un conducteur. ». Mentionner qu'on confond souvent l'électrode et le métal.
- Exemples d'électrodes : cuivre $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$, électrode $\text{Pt(s)}|\text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ (justifie la partie « et éventuellement d'un conducteur »).

[1] p 55

- Écrire les demi-équations rédox.

Expérience

Mesure du potentiel de quelques électrodes ([2] page 219).

- Faire l'expérience uniquement avec $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, car l'argent abîmerait l'ECS.
- Il existe des différences de potentiels entre les électrodes : on a besoin d'*électrodes de référence*.
- Ici, on a à chaque fois mesuré le potentiel par rapport à une électrode appelée l'ECS. Cela forme en réalité une « pile », mais on n'en parlera pas plus durant cette leçon.
- ECS : électrode de référence, de potentiel fixé. On montrera ensuite pourquoi. Elle est de moins en moins utilisée : on la remplace petit à petit par une électrode au chlorure d'argent. Autre électrode de référence : l'ESH (dont la réalisation expérimentale est l'ENH, qui doit prendre en compte les coefficients d'activité - voir Wikipédia pour plus de détails).

Écran

Électrodes de référence.

Transition : Avec l'expérience : montrer que si l'on dilue le milieu le potentiel change.

1.2 Influence du milieu

Expérience

Vérification de la loi de Nernst pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ([2] p 227)

- Tracer E en fonction de $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$. Ce n'est pas très beau; tracer en fonction du logarithme. On obtient une droite!
- Faire la courbe en préparation, n'ajouter qu'un point face au jury.
- Relation de Nernst avec les concentrations pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
- Simplification à 298 K :

[1] p 56

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.06\text{V}}{1} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

- Relation plus générale avec un n .
- Retour sur les électrodes de référence : on a des espèces solides, ce qui change un peu l'expression de Nernst et fait que E ne dépend pas de la quantité de solide. On peut donc avoir $E = \text{cste}$.
- Retour sur les différences de potentiel mesurées : remonter aux E° .

Transition : On peut relier donc une grandeur électrique à une grandeur chimique : on a construit un capteur.

1.3 Application : capteur potentiométrique

- Capteur : association d'une électrode et d'une électrode de référence

Expérience

Titration potentiométrique des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} (surtout [1] page 59 et un peu [2] p 131)

- Commencer le dosage avant l'entrée du jury (mais pas trop tôt), s'arrêter avant l'équivalence.
 - Prendre des points autour de l'équivalence
 - Bien traiter les incertitudes!
- Notion d'électrode spécifique : électrode possédant une membrane sélective à certains ions, permettant de remonter à la concentration de ces ions. [1] p 56
- Exemple : l'électrode de verre permet de remonter à $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et donc au pH d'une solution.

Expérience

Électrode de verre et pH-métrie

- Capteur électrochimique : électrode de verre + électrode de référence.
- Grandeur mesurée : différence de potentiel entre les deux.
- En utilisant un voltmètre (ou un pH-mètre en mode voltmètre), on mesure la différence de potentiel entre l'électrode de verre et l'ECS dans les tampons 4, 7 et 10.
- Vérifier que l'on a $E_{\text{mes}} = a \times \text{pH} + b$: c'est pour cela que l'on étalonne le pH-mètre avant utilisation!

Transition : On a découvert un nouveau capteur, mais celui-ci ne permet pas d'étudier les solutions qui ne sont pas constituées par des espèces oxydantes, réductrices ou acido-basiques. Toujours dans le cadre de la conversion d'une grandeur chimique en grandeur électrique, on peut penser à la mesure de la résistance.

2 Cellule conductimétrique

2.1 Conductance d'une solution

- Conductivité : capacité d'une solution à conduire l'électricité. [4] p 388
- Présentation de la cellule conductimétrique, relier sa conductance à la conductivité de la solution par la constante de cellule. Voir [5] pour les détails sur le choix de la fréquence.
- Nécessité d'un étalonnage (réalisé en préparation).

Expérience

Qualitativement, mesurer la conductivité d'une solutions avec beaucoup d'ions et d'une avec peu d'ions (solution de NaCl et eau permutée par exemple). On voit que les espèces chargées participent beaucoup à la conduction!

Transition : Comment relier la conductivité et la présence d'ions de façon quantitative?

2.2 Loi de Kohlrausch

Expérience

Courbe d'étalonnage du dosage : conductivité de NaCl à différentes concentrations ([3] p 465).

- Faire une solution étalon devant le jury, mais l'avoir prête en cas de manque de temps
- Prendre un point devant le jury
- Tracer σ en fonction de c : on a une droite!

- Lien simple entre concentration et conductivité : loi de Kohlrausch. L'écrire avec les conductivités ioniques molaires :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ} [\text{Cl}^-]$$

[3] p 469

- Souligner la ressemblance avec la loi de Beer-Lambert.

Transition : Utilisons cette loi afin d'obtenir une concentration inconnue.

2.3 Application au dosage par étalonnage

- Contexte de contrôle qualité : on veut s'assurer que la concentration d'un sérum physiologique correspond bien à la valeur indiquée.

Expérience

Dosage par étalonnage du sérum physiologique ([3] page 465)

- Utiliser la courbe d'étalonnage réalisée précédemment
- Prendre directement le point
- Évaluer les incertitudes

Conclusion

- Ouverture sur suivi en direct dans les canalisations, ou dans les moteurs (sonde lambda qui donne la teneur en dioxygène des gaz d'échappement).

Remarques

Tout au long de cette leçon, bien être quantitatif : incertitudes, etc. On étudie des capteurs, il faut être soigneux.

12 Molécules de la santé

Niveau Lycée

Prérequis

- Synthèse organique et caractérisation
- Oxydoréduction
- Dosages
- Spectroscopie IR

Bibliographie

- [1] Jean-Luc AZAN et al. *Physique Chimie 1ère STI2D/STL*. Nathan, 2011.
- [2] Xavier BATAILLE et al. *Physique Chimie seconde*. Belin, 2010.
- [3] Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. *Florilège de chimie pratique, deuxième édition*. Hermann, 2002.
- [4] André DURUPHY, Thierry DULAURANS et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.
- [5] Valéry PRÉVOST et al. *Physique Chimie, seconde générale*. Nathan, 2017.
- [6] John RUMBLE, David LIDE, Thomas BRUNO et al. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2019.

Point programme

- Seconde : médicaments
- Première STL : antiseptiques
- Terminale ST2S : aspartame, etc.
- Il faut montrer des spectres IR!

Introduction

- Découvrons l'apport de la chimie en médecine.
- Quelles sont les molécules de la santé?
- Pourquoi agissent-elles ainsi?
- Comment les obtenir? Jusqu'au XVIII^{ème} siècle, on utilisait surtout ce que la nature fournissait. À partir du XIX^{ème} siècle, on a commencé à utiliser les connaissances en chimie pour améliorer les molécules de la santé.

1 La chimie au service de la santé

1.1 Action thérapeutique : les médicaments

- Définition de médicament, principe actif, excipient [5] page 35
- Princeps et générique
- Réaliser l'expérience : on a le même principe actif, mais dissolution à des pH différents. Cela nous amène à la notion de *formulation* des médicaments. [5] p 36

- C'est un concept important, car les excipients peuvent jouer un rôle néfaste sur les patients. Exemple du Levothyrox en 2017 : un changement de formule (remplacement du lactose) a entraîné des effets secondaires.

Expérience

Dissolution de l'aspirine à 2 pH différents : efficacité dans l'estomac ou l'intestin ([2] p 117).

- 6 béchers à pH 2, 7 et 8 (2 de chaque)
- Si le bécher à pH = 8 ne fonctionne pas, ne pas hésiter à augmenter un peu le pH par ajout de soude.
- Montrer les pH des différentes zones du système digestif : l'aspirine qui se dissout à faible pH agit dans l'estomac tandis que celle qui se dissout à pH élevé agit dans l'intestin. On peut donc cibler plus directement les sites d'action.

Transition : Les médicaments ne sont pas les seuls apports de la chimie à la santé : on utilise tous les jours des produits ménagers, etc.

1.2 Au service de l'hygiène : antiseptiques et désinfectants

- Définitions d'antiseptique et de désinfectant. Ils ont le même rôle mais les antiseptiques sont destinés à un usage sur des tissus vivants. [1] p 128
- Montrer l'effet oxydant de la Bétadine® par l'expérience. Le principe actif est I_2 . Pour l'écriture de la réaction, prendre le temps de donner les demi-équations.
- Autre exemple d'antiseptique : eau oxygénée, de principe actif H_2O_2 . Désinfectant : eau de Javel, de principe actif ClO^- . [1] p 128
- Donner les couples oxydant/réducteur de ces principes actifs : ClO^-/Cl^- ($E^\circ = 0.81 V$), H_2O_2/H_2O ($E^\circ = 1.776 V$). [6] p 1254

Expérience

Mise en valeur de l'effet oxydant de la Bétadine® ([4] p 468)

- Montrer que l'ajout de $S_2O_3^{2-}$ (aq) dans la solution de Bétadine® (avec ajout de thio-dène) décolore la solution.
- Donner l'équation d'oxydoréduction $I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$

Transition : On cherche à obtenir des principes actifs pour les médicaments. On peut procéder de plusieurs façons différentes : extraction, synthèse...

2 Obtention de principes actifs

2.1 Extraction de principes actifs

- Façon la plus simple d'obtenir des principes actifs : utiliser ceux présents dans la nature. C'est le principe notamment des huiles essentielles, comme celle de lavande. [5] p 21
- Extraction par solvant : définition, choix du solvant. [5] p 22
- Extraction par macération, infusion ou décoction.

Transition : Ces espèces sont efficaces, mais on peut améliorer leur efficacité en laboratoire à l'aide de la chimie de synthèse.

2.2 Synthèse de l'aspirine

- Hémisynthèse : synthèse à partir de précurseurs naturels, proche de la molécule que l'on souhaite obtenir.
- Pour l'aspirine, deux synthèses possibles : hémisynthèse à partir de la Gaulthérie ou synthèse à partir du phénol. Comparer les deux sur slides.
- Présenter les phases de manipulation.

Expérience

Synthèse de l'aspirine ([3] p 53)

- Brut réactionnel prêt : réaliser l'essorage sur Büchner.
- Les étapes de vérification de la pureté seront réalisées dans la partie suivante.

Écran

Comparaison de l'hémisynthèse de l'aspirine et de la synthèse de Kolbe.

Transition : Le principe actif synthétisé doit être pur, sans quoi il peut représenter un danger lorsqu'il est ingéré. On doit de plus respecter la dose journalière. Il est donc important de réaliser un contrôle qualité.

3 Contrôle qualité

3.1 Vérification de la pureté

- On vérifie la qualité du produit : on réalise une CCM, un spectre. Pour le principe actif solide que l'on a synthétisé, on mesure aussi sa température de fusion, ce qui donne une très bonne évaluation de la pureté.
- Expliquer le principe de la recristallisation avant l'expérience.

Expérience

Contrôle qualité et recristallisation de l'aspirine

- Montrer le spectre IR du produit : vérifier que c'est bien l'acide acétylsalicylique.
- Vérifier à l'aide d'une CCM qu'il ne reste pas de réactif (la lancer idéalement vers le début du 1.2). Éluant : acétate d'éthyle / cyclohexane / acide méthanoïque, en proportions 6/4/1 ([3]), ou pentane / acide acétique en proportions 4/1.
- Mesure de T_{fus} du brut réactionnel (faite en préparation).
- On a une température un peu basse : c'est dû aux impuretés, on va donc recristalliser.
- Lancer la recristallisation
- Mesurer T_{fus} du produit recristallisé.

3.2 Dosage

- On vérifie la quantité du produit.
- Dans le cas du diiode dans la Bétadine®, on utilise son caractère oxydant pour le doser par un réducteur.

Expérience

Dosage du diiode dans la betadine ([4] page 468)

- Réaliser tout le dosage face au jury
- On a déjà vu les équations de réaction : donner la relation à l'équivalence.
- S'il reste du temps, faire les incertitudes (avec GumMC par exemple).

4 Conclusion

- Ouvrir sur les compléments alimentaires, et l'adaptation des quantités de médicaments à chaque patient (typiquement, le Levothyrox doit être pris en des doses qui varient beaucoup selon le patient).

Niveau Lycée

Prérequis

- Représentation de Cram
- Formule topologique
- Liaisons intermoléculaires.

Bibliographie

- [1] Andy BURROWS et al. *Chimie 3. de boeck*, 2012.
- [2] Thierry DULAURANS, Julien CALAFELL et Magali GIACINO. *Physique Chimie Première S*. Hachette, 2015.
- [3] André DURUPHTY, Thierry DULAURANS et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.
- [4] Jean-François Le MARÉCHAL et Romain BARBE. *La chimie expérimentale. Chimie organique et minérale*. Dunod, 2007.
- [5] Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Nathan, 2012.
- [6] Mathieu RUFFENACH, Theiry CARIAT, Valérie MORA et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Bordas, 2012.
- [7] Donald VOET et Judith VOET. *Biochimie*. de boeck, 2016.

Introduction

Expérience

Chiralité des récepteurs olfactifs : la carvone ([4] page 16)

- Faire sentir au jury (ce n'est pas toxique) : odeurs différentes, pourtant les représentations planes sont les mêmes.
- Deux molécules ont la même formule développée, mais le corps ne les perçoit pas de la même manière. Il faut donc les décrire plus précisément, avec la structure en 3 dimensions.
- Définition de stéréoisomères. [5] p 287)
- On s'intéresse aux effets de la structure tridimensionnelle sur le fonctionnement des molécules.

1 Stéréoisomérisation de configuration

1.1 Chiralité

- Définitions de molécule chirale, achirale. Un objet avec centre ou plan de symétrie est achiral. [3] page 261
- Avoir un miroir, montrer l'image d'une main ou d'une molécule quelconque avec un seul carbone (par exemple le bromochloriodométhane). On voit que dans une molécule, ce sont les atomes de carbone qui vont amener la chiralité car ils sont tétravalents.

- Atomes de carbone asymétriques. Une molécule avec un seul carbone asymétrique est forcément chirale. [3] page 263
- Donner l'exemple des acides aminés (les présenter, dire à quoi ils servent, voir [7]) : formule générale $H_2N-CHR-COOH$, cas de l'alanine. [6] p 279

Écran

Généralités sur les acides aminés.

Remarques

On peut aussi avoir des centres stéréogènes avec N (ammoniums), S ou P.

1.2 Énantiomères

- Définition d'énantiomères. Montrer l'alanine et son énantiomère en modèles moléculaires, utiliser un miroir. [6] page 279
- On a senti deux molécules : la +-carvone et la --carvone. Elles n'ont pas la même odeur, inséparables par CCM (faire l'expérience). On en déduit que bien que les propriétés biologiques soient différentes, les propriétés physico-chimiques sont les mêmes. [6] p 281
- Difficiles à séparer car la séparation utilise des méthodes physico-chimiques en général. C'est critique en chimie des médicaments : exemple de la thalidomide, donc un des énantiomères est tératogène ([1] p 483, [6] p 276).

Expérience

Chiralité des récepteurs olfactifs : CCM de la carvone ([4] page 16)

- Caractérisation par CCM : mêmes rapports frontaux (donc même propriétés chimiques). Éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 80/20. On pourrait penser que ce sont les mêmes produits.
- La faire devant le jury, donc la lancer en intro.

Écran

- Formules de Cram des stéréoisomères de la carvone.
- Formule de Cram de la thréonine : on voit deux atomes de carbone asymétriques, c'est plus compliqué.

Transition : On a vu l'importance de la représentation 3D des molécules, et on a pu étudier le cas simple des molécules à un carbone asymétrique. Cependant, on peut avoir plus d'un carbone asymétrique, et alors la situation devient plus complexe.

1.3 Diastéréoisomères

Expérience

Différences entre l'acide maléique et l'acide fumarique ([3] page 258 et [2] page 102)

- Mesure de T_{fus} . Une seule est possible : l'acide maléique, pour lequel $T_{fus} = 139^\circ C$ selon le Handbook. Wikipédia donne plutôt $131^\circ C$.
- Montrer la différence de solubilité. Attention ! Les solubilités sont inversées car la molécule qui fait des liaisons hydrogène intra (que l'on pourrait penser moins soluble) est aussi polaire, donc plus soluble dans l'eau.

- Molécules à 2 carbones asymétriques. Donner l'exemple des stéréoisomères de configuration de la thréonine. [7] p 69
- Définition de diastéréoisomères [5] p 292
- Propriétés physico-chimiques différentes, ce qui permet de les séparer.
- Donner aussi l'exemple des acides maléique et fumarique, montrer que les formules développées sont identiques mais pas les formules de Cram.
- Définition de diastéréoisométrie Z/E [5] p 292

Transition : On a pour l'instant décrit différentes **configurations** de molécules : on ne peut passer de l'une à l'autre qu'en rompant des liaisons. Or il est aussi possible de changer la structure de molécules en réalisant des rotations autour de liaisons.

2 Stéréoisométrie de conformation

2.1 Rotation autour d'une liaison simple

- Définition de la conformation d'une molécule et de deux stéréoisomères de conformation. Conformation la plus stable. [5] p 288
- Exemple de l'éthane, puis de la valine. Montrer la conformation la plus stable à l'aide de ChemSketch : celle-ci s'appelle dans ce cas conformation décalée. [7] p 69

Écran

- Réaliser l'éthane et la valine sur Avogadro (ou ChemSketch). Montrer les conformations sur des modèles moléculaires.
- Réaliser une « 3D optimization » pour montrer la conformation la plus stable.
- Constater que l'on se trouve dans une conformation spécifique, stable car elle minimise les interactions répulsives.

Transition : La conformation des molécules du vivant influence-t-elle leur fonctionnement?

2.2 Conformations des longues molécules

Expérience

Effet de l'amylase sur l'amidon avant et après dénaturation ([6] page 235).

- Bains à 0 °C, 37 °C et 85 °C.
 - Potentiellement, ne pas faire le bain à 0 °C car il ne montre pas un effet lié à la stéréoisométrie et cela risque de desservir le message de la leçon.
 - Ce qu'est exactement le produit n'est pas très clair : il peut s'agir de glucose ou de maltose (dimère du glucose).
 - Faire uniquement le test au diiode ; tester la liqueur de Fehling en préparation si on a le temps.
 - Le protocole a été changé : il faut regarder les commentaires sur le Drive.
 - À 85 °C, des liaisons hydrogène ont été rompues et l'enzyme est irrémédiablement détruite. À 0 °C, le blocage est uniquement cinétique.
- Structure de protéines : [7]
 - Secondaire : hélices α (p 226), feuillets β (p 229), coudes (p 232). Stabilisation par liaisons hydrogène.

- Tertiaire : agencement tridimensionnel des motifs secondaires (p 245). Stabilisation plus complexe : polarité (interactions avec le solvant), ponts disulfure, van der Waals, liaisons hydrogène...
- Structure quaternaire (p 266) : agencement de « sous-unités » de structures tertiaires.
- Faire l'expérience : à haute température, ça ne fonctionne plus, car on a changé la structure ([7] p 265). Explications du fonctionnement de l'amylase dans [7] p 370, et historique de la découverte de la catalyse enzymatique p 469.
- Structure des protéines très importante pour leur fonctionnement. Exemple de la maladie de la vache folle ([5] p 289 et [7] p 314) : protéine PrPC qui se replie mal et devient PrPSC, agent pathogène.
- On peut aussi parler de l'importance de la conformation de l'acétylcholine ([1] p 457) : selon sa conformation, elle se place sur des récepteurs qui augmentent ou diminuent le rythme cardiaque.

Écran

- Structure des protéines
- Prions de la vache folle.

Conclusion

- La représentation dans l'espace des molécules est très importante
- Ouvrir sur le contrôle de la stéréoisomérisation dans les réactions organiques.

Écran

Schéma récapitulatif des relations d'isomérisation, voir [3] page 266.

Remarques

La lecture de [7] est très instructive pour la réponse aux questions de cette leçon.

14 Acides et bases

Niveau Lycée

Prérequis

- Réaction chimique
- Tableau d'avancement

Bibliographie

- [1] Anne-Sophie BERNARD et al. *Techniques expérimentales en chimie*. Dunod, 2018.
- [2] Danielle CACHAU-HEREILLAT. *Des expériences de la famille Acide-Base*. de boeck, 2005.
- [3] André DURUPHY, Thierry DULAURANS et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.
- [4] André DURUPHY et Odile DURUPHY. « Indicateurs colorés acido-basiques naturels ». In : *Bulletin de l'union des physiciens* 694 (1987).
- [5] Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Nathan, 2012.
- [6] Mathieu RUFFENACH, Thierry CARIAT, Valérie MORA et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Bordas, 2012.

Introduction

- Le concept d'acidité est très présent dans la vie de tous les jours : saveur reconnue par les papilles, produits ménagers, savons « pH neutre » (on dit en réalité que le milieu est neutre tandis que le pH a une valeur numérique), pluies acides...
- Peut-on quantifier cette notion ? D'où vient-elle chimiquement ? On développe la théorie de Brønsted (1923).

1 Solutions et espèces acido-basiques

1.1 pH d'une solution aqueuse

- L'acidité d'une solution est caractérisée par une grandeur sans dimension : le pH

[5] p 326

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right),$$

où $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. On écrira dans la suite $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, et on n'écrira plus c° .

- Mesure du pH : on utilise un pH-mètre, appareil qui mesure une différence de potentiel évoluant de façon affine avec le pH, d'où la nécessité d'étalonner.
- On peut aussi utiliser un indicateur coloré, c'est-à-dire une espèce qui change de couleur avec le pH. Exemples : papier-pH, phénolphtaléine, BBT, ou... jus de chou rouge!

[1] p 68

Expérience

pH de produits du quotidien ([2] p 165)

- Décoction de chou rouge en préparation : bien découper de petits morceaux et les mettre à chauffer.
- Tubes à essais avec vinaigre, tampons de pH et Destop dilué 10 fois.
- Comparaison au papier pH.

— Produit ionique de l'eau, caractère acide ou basique d'une solution.

[5] p 327

1.2 Couples acide/base

— Définition d'acide et de base.

[5] p 328

— En cédant un proton H^+ , un acide forme sa base conjuguée. Ils forment à eux deux un couple acide/base.

— Exemple de demi-équation acido-basique : $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$.

[6] p 330

— Réaction acido-basique : la base d'un couple capte le proton libéré par l'acide de l'autre couple. Exemple : réaction entre CH_3COOH et HO^- .

Écran

Exemples de couples. L'eau est dans deux couples à la fois : il s'agit d'un ampholyte.

Transition : Comment une solution est-elle acidifiée par l'introduction d'espèces acides ?

1.3 Réaction d'un acide avec l'eau

— On considère les couples AH/A^- et H_3O^+/H_2O .

— Tableau d'avancement à l'écran, on a $pH = -\log x$. L'avancement maximal est $x_{\max} = c_0$, pour lequel on aura donc $pH = -\log c_0$.

Expérience

Acides forts et faibles

- Deux béchers, contenant une solution de HNO_3 et une solution de CH_3COOH , toutes deux à $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
- On mesure $pH_{HNO_3} \simeq 2.0$, tandis que $pH_{CH_3COOH} \simeq 3.4$.

Transition : Il semblerait que la réaction que l'on a considérée n'est pas réalisée entièrement dans le second cas. Cela permet de distinguer deux différentes catégories d'acides et de bases : les acides forts et les acides faibles, associés à deux catégories de réactions.

2 Acides et bases forts dans l'eau**2.1 Définition et exemples**

— Définition de réaction quasi-totale

[5] p 329

— Définition d'acide et base forts, sur l'exemple de HNO_3 . Bien utiliser une flèche pour indiquer que la réaction est totale!

[5] p 330

— La réaction étant quasi-totale, on a bien $x \simeq x_{\max}$ donc $pH = -\log c_0$ et on retrouve la valeur prévue pour HNO_3 !

2.2 Réaction entre un acide fort et une base forte

- Sécurité de manière générale : espèces corrosives (lunettes, et gants au-delà de $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), réactions exothermiques. [6] p 350
- Dans l'eau, un acide fort forme H_3O^+ de manière totale, et une base forte HO^- . Ainsi, la réaction entre un acide fort et une base forte sera toujours $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. [6] p 349

Expérience

Dosage d'une solution de soude par de l'acide chlorhydrique ([2] p 165)

- Comme on ne connaît pas trop c_B , on inverse solution titrante et à titrer par rapport à [2].
- Montrer qualitativement que le milieu passe de basique à acide lors de l'ajout de HCl en mettant du chou rouge (le faire à côté avec éprouvette et bécher).
- On souhaite être plus quantitatif sur cette variation de pH : on peut suivre le pH en fonction du volume ajouté, mais c'est long à réaliser. On fait plutôt une simulation du dosage.
- Réaliser la simulation, commenter les trois zones de la courbe. Donner au tableau la relation $c_A V_A = c_B V_B$ à l'équivalence.
- On a vu qu'il y avait un fort saut de pH à l'équivalence : on peut la repérer dans l'expérience en ajoutant du chou rouge. Faire le montage avec burette et repérer le volume à l'équivalence face au jury.

Transition : On n'a toujours pas expliqué pourquoi le pH de la solution d'acide éthanoïque n'était pas 2.

3 Acides et bases faibles dans l'eau

3.1 Définition et exemples

- La réaction d'un acide et d'une base faibles dans l'eau conduit à un équilibre chimique : réactif et produits coexistent.
- Exemple : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. Bien insister sur le formalisme de la double flèche.

3.2 Constante d'acidité et diagramme de prédominance

- Constante d'acidité : définition avec l'acide éthanoïque. Ne pas oublier les indices « éq » pour les concentrations. [5] p 348
- Définition du pKa.
- Relation $\text{pH} = \text{p}K_a + \log[\text{A}^-]/[\text{AH}]$, domaine de prédominance. [5] p 349
- Acide faible dans l'eau : tableau d'avancement, obtenir la relation $K_a = x^2/(c_0 - x)$. Par résolution numérique, dans le cas de l'expérience réalisée sur l'acide éthanoïque, on trouve $\text{pH} = 3.4$. C'est bien la valeur mesurée!

Écran

- Exemples d'acides faibles
- Tableau d'avancement

3.3 Contrôle de la valeur du pH

- Définition de solution tampon [5] p 352
- Réalisation en pratique : mélange acide faible/ base conjuguée [6] p 351
- Faire l'expérience pour montrer l'intérêt des tampons.
- Milieu biologique : [3] p 326
 - pH du sang régulé par le tampon bicarbonate
 - pH intracellulaire régulé par le tampon phosphate
 - Activité des enzymes en fonction du pH [5] p 352

Expérience

Étude du tampon $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ([2] p 175)

- Ne faire que le tampon A
- Avoir une solution témoin à côté, non tamponnée : diluer de la soude jusqu'à avoir un pH de 10 environ.
- Tester l'efficacité du tampon en ajoutant une quantité donnée d'acide ou de base.

Conclusion

- Parler du mélange d'acides faibles : on peut les classer en fonction de leurs pKa et ainsi prévoir les réactions.
- Principe du dosage, un peu vu ici. En général, il fonctionne pour bien plus que des réactions acido-basiques : citons l'exemple pour des réactions d'échange d'électrons, les réactions d'oxydo-réduction.

Remarques

- Pour la perception de la saveur acide, lire <http://culturesciences.chimie.ens.fr/la-chimie-du-goût>
- Lien entre acides de Lewis et acides de Brønsted : les bases de Lewis sont généralement des bases de Brønsted, car elles peuvent se fixer sur H^+ . Cependant les acides de Lewis ne sont pas forcément des acides de Brønsted, par exemple Ag^+ (non acide pour Brønsted) ou H_3PO_4 (non acide pour Lewis).
- Pour l'origine de la couleur du chou rouge, lire [4].

15 Liaisons chimiques

Niveau Lycée

Prérequis

- Modèle de Lewis (électrons de valence)
- Règles du duet et de l'octet de seconde
- Synthèse organique et caractérisation
- Tableau périodique
- Spectroscopie UV/visible

Bibliographie

- [1] Julien BEUTIER et Nicolas LÉVY. *Les Forces de Van der Waals et le Gecko!* URL : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/les-forces-de-van-der-waals-et-le-gecko>.
- [2] Nicolas COPPENS et Valéry PRÉVOST. *Physique Chimie Première S*. Nathan, 2015.
- [3] Thierry DULAURANS, Julien CALAFELL et Magali GIACINO. *Physique Chimie Première S*. Hachette, 2015.
- [4] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI*. Dunod, 2016.
- [5] Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Nathan, 2012.

Remarques

Strictement parlant, la définition IUPAC de la « liaison chimique » n'inclut pas les liaisons de Van der Waals ni les liaisons hydrogène. En effet, celle-ci nécessite la mise en commun d'électrons. Cependant, le titre de la leçon semble amener à parler de ces deux notions, notamment dans le cadre du programme de lycée. Dans tous les cas, il vaut mieux éviter de passer trop de temps sur la partie « Cohésion intermoléculaire ».

Point programme

- Première S
 - Liaison covalente, formule de Lewis
 - Modèles moléculaires et logiciels
 - Solides moléculaires et ioniques
 - Interactions de Van der Waals, liaison hydrogène
 - Électronégativité
- Première STI2D-STL
 - Liaisons covalentes simple et double, formule de Lewis
 - Interactions intermoléculaires, structure des polymères
- Terminale S : liaison polarisée (spectres IR)
- Terminale SPCL : complexes, liaison de coordination

Introduction

- On a déjà étudié les atomes : ils sont constitués d'un noyau et d'électrons. Cependant, on ne sait pas encore comment ces atomes s'organisent afin de former des molécules ou des cristaux.
- Définition de liaison chimique : interaction attractive qui maintient des atomes ou groupes d'atomes à courte distance.

1 De l'atome à la molécule

1.1 Liaison covalente

- Formule de Lewis : on met les électrons de valence. Définition de liaison covalente, doublets liants et non liants. Exemples sur les molécules de H_2O , NH_3 ... [2] p 147
- On observe que les atomes sont tous entourés de 2 ou 8 doublets (liants et non liants). Cela nous amène aux règles du duet et de l'octet : les interpréter à partir de ce que l'on savait en seconde. [2] p 148
- Liaisons doubles, triples
- Comparaison des énergies de liaison (cf. une table sur internet). Elle n'est pas vue au lycée, il faut donc bien la définir : il s'agit de l'énergie présente dans une mole de liaisons. (Note : après réflexion, il est sans doute mieux de ne pas l'aborder)
- Rotation autour d'une liaison : existence de l'isomérie Z/E, avec l'exemple de $\text{CHCl}-\text{CHCl}$. [2] p 150
- Faire des modèles moléculaires, notamment pour montrer l'impossibilité de tourner autour d'une liaison double.

Écran

Énergies de liaison pour liaison triple, double et simple.

Transition : Comment le chimiste expérimentateur fait-il pour identifier les liaisons présentes dans une molécule ?

1.2 Identification de liaisons : la spectroscopie IR

- On a synthétisé un certain produit, le paracétamol. On veut s'assurer que le bon produit a été synthétisé, donc que la molécule contient les bonnes liaisons.
- Définition, présentation d'un spectre IR en supposant connus les spectres UV : expliquer ce qu'est le nombre d'onde, le fait qu'on regarde la transmittance et pas l'absorbance, en procédant par analogie. [5] p 119
- Il faut prendre le temps d'expliquer cette partie, et notamment insister sur les modifications du spectre lorsque les liaisons changent (entre le réactif et le produit de la synthèse par exemple).
- On peut identifier des liaisons dans des molécules.

Expérience

Synthèse du paracétamol ([5] page 502)

- Essorage face au jury
- Caractérisation par T_{fus} .
- Spectres IR du réactif et du produit, on peut voir qu'on a fait apparaître la liaison d'un amide.

Transition : On a compris comment se construisent les molécules à partir de liaisons entre atomes. Peut-on désormais utiliser cela pour comprendre comment se déroule une réaction chimique avec formation et ouverture de liaison ?

1.3 Liaisons polarisées

- Électronégativité, liaison polarisée [5] p 309
- Parler rapidement du principe d'un mécanisme réactionnel : sites donneurs et accepteurs. Insister sur la rupture et la formation de liaisons. TODO : slides ?
- Montrer le mécanisme de la réaction de l'expérience précédente.

Transition : Différence d'électronégativité implique une répartition des charges dissymétrique. Que se passe-t-il s'il y a une différence trop importante ?

1.4 Liaison ionique

- Définition de solide ionique, cohésion par Coulomb [2] p 214, p 217
- Si on a le temps : processus de dissolution.

Écran

Processus de dissolution.

[3] p 168,
[2] p 217

Transition : On a décrit les interactions entre atomes menant à la formation de molécules ou de cristaux ioniques. Or si ces interactions étaient les seules existantes, la nature serait constituée uniquement de gaz (ou de solides ioniques) ! Il faut donc ajouter des interactions *intermoléculaires*, permettant de former des édifices.

2 Cohésion intermoléculaire

2.1 Interactions de Van der Waals

- Définition et propriétés :
 - De nature électrostatique,
 - Courte distance (mais plus loin que les interactions atomiques)
 - D'autant plus importantes que les molécules sont volumineuses [2] p 215
- Gecko : se tient sur les murs grâce à ces interactions, et une surface gigantesque. [1]
- Températures d'ébullition de corps purs : augmente quand on augmente le rayon atomique, sauf pour les premiers corps. [4] p 376

Écran

- Températures d'ébullition de corps purs ([4] page 376)
- ODG d'énergie de liaison (facultatif)
- Pattes du gecko

Transition : Comment expliquer l'anomalie pour certains corps purs ?

2.2 Liaisons hydrogène

- Définition (prendre [4] p 374, qui est la plus générale)
- En pratique : hydrogène lié à oxygène ou fluor. [2] p 215
- ODG de l'énergie de liaison (facultatif).

Expérience

Comparaison de la température de fusion des acides maléique et fumarique.

- Rappeler la notion d'isomérisation Z/E, donnée en début de leçon.
- Décrire sur les formules au tableau les interactions intramoléculaires et intermoléculaires.

Conclusion

- Tableau récapitulatif des différentes interactions et des ODG d'énergie
- Ouverture sur la liaison métallique et l'effet sur la structure des polymères.

16 Solvants

Niveau CPGE

Prérequis

- Interactions intermoléculaires
- Polarité de molécules
- Conductimétrie
- Cinétique chimique (constante de vitesse)

Bibliographie

- [1] Pauline BACLE et Nicolas LÉVY. *Solvants et chimie verte 3/3 : Des solvants alternatifs à verts*. URL : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/solvants-et-chimie-verte-33-des-solvants-alternatifs-%C2%AB-verts-%C2%BB>.
- [2] Aurélien BAILLY. *Forces intermoléculaires et solvants*. 2018.
- [3] Anne-Sophie BERNARD et al. *Techniques expérimentales en chimie*. Dunod, 2018.
- [4] Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. *Florilège de chimie pratique, deuxième édition*. Hermann, 2002.
- [5] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI*. Dunod, 2016.
- [6] Bruno FOSSET et al. *Chimie tout-en-un MPSI-PTSI*. Dunod, 2004.
- [7] Alain RABIER. « Quelques expériences illustrant la notion d'isomérisation Z-E ». In : *Bulletin de l'union des physiciens* 777 (1995).
- [8] John RUMBLE, David LIDE, Thomas BRUNO et al. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2019.

Introduction

- Définition (inspirée de [5] p 381) : Un solvant est une espèce capable de dissoudre, extraire ou séparer plusieurs substances sans se modifier lui-même.
- Il existe des centaines de solvants (575 répertoriés dans [8]).
- Définition de solubilité : capacité d'un solide à se dissoudre dans un solvant donné.

Expérience

Comparaison de la capacité de solvants à solubiliser des composés :

- NaCl dans eau et cyclohexane

Transition : On voit que tous les solvants ne solubilisent pas de la même façon tous les composés. Première idée : classer les solvants en fonction de la solubilité des solides dans ceux-ci.

1 Caractéristiques des solvants et dissolution

On va étudier le processus de dissolution des espèces (partiellement) ioniques, comme HCl.

1.1 Moment dipolaire et ionisation

- Comment expliquer la différence de solubilité? On regarde la répartition des charges dans les molécules.
- L'eau est polaire, de moment dipolaire 1.85 D. Ainsi, elle aura des interactions favorables avec les molécules polaires. [6] p 150
- On classe donc les solvants en deux catégories : solvants polaires et solvants apolaires.
- Ordre de grandeur général de moment dipolaire « élevé » : 2 D.
- Un solvant avec une polarité élevée sera capable de créer un champ électrique suffisant en son voisinage pour ioniser les molécules polarisables comme HCl : on aura formation d'une paire d'ions (H^+ , Cl^-). Il s'agit de la phase d'*ionisation*. Cette phase n'a pas lieu pour les composés déjà ioniques, comme NaCl. [2] p 9

Écran

Moments dipolaires de quelques solvants ([5] p 384 et [8] p 15-16)

Transition : Une fois les ions formés, il y aura une interaction Coulombienne entre eux. Voyons l'effet du solvant sur cette interaction.

1.2 Permittivité relative et dissociation

- Énergie d'interaction entre les deux ions en fonction de leurs charges respectives et de la permittivité relative ϵ_r du solvant. [5] p 382
- Un solvant dissociant pourra séparer une paire d'ions : il s'agit de la phase de *dissociation*. Typiquement la paire (H^+ , Cl^-) deviendra $H^+ \cdots \cdots Cl^-$. [2] p 8
- Définition de solvant dissociant et non dissociant.
- En général : ϵ_r varie entre 1 et 80.
- Donner des ordres de grandeur de pourcentage de paires d'ions, les lier à la permittivité. [5] p 382
- Caractère souvent corrélé avec le moment dipolaire. [5] p 383
- Dernière étape de la dissolution : solvation. Définition : création d'interactions interactives entre le solvant et les ions. [5] p 385

Écran

- Valeurs de ϵ_r pour différents solvants.
- Processus complet de dissolution.

1.3 Solvation

- Processus de solvation, importance du moment dipolaire. [5] p 385
- Les liaisons hydrogène constituent aussi des interactions favorables : cela nous amène à une nouvelle caractéristique des solvants.
- Définition de solvant protique. [5] p 384
- Solvants protiques : alcools, acides carboxyliques, eau.

Écran

Processus de solvation

2 Solvants et affinités entre espèces chimiques

2.1 Classification des solvants

- Retour sur la solubilité pour les composés non partiellement ioniques : pas d'étape d'ionisation et de dissociation.
- Cas des solvants non aqueux : au moins solvation, après ça dépend de μ et de ϵ_r .
- Montrer que l'acide fumarique est apolaire tandis que l'acide maléique est polaire. Expliquer l'observation expérimentale.
- On a vu plein de propriétés : on peut en fait classer les solvants en deux catégories, polaire/apolaire et protique/aprotique.
- Un solvant polaire protique solubilise bien les composés polaires et receveurs de liaisons hydrogène, etc. On ne fait plus de distinction entre les composés partiellement ioniques ou non!

Expérience

Comparer la solubilité des acides maléique et fumarique dans l'eau ([7] pour les quantités, exercice 6.3 p 17 de [5] pour une discussion). Ne pas parler de l'effet des liaisons hydrogène, mais être prêt à répondre aux questions.

- Attention, les liaisons hydrogène et le moment dipolaire vont dans des sens différents!
- Remarquons qu'un solide qui forme des liaisons hydrogène intermoléculaires aura tendance à avoir une grande cohésion et à se solubiliser difficilement... C'est complexe.
- Tester aussi dans le cyclohexane pour voir si le moins polaire se dissout mieux.

Écran

Classification complète des solvants

Remarques

Les solvants apolaires protiques existent mais ne sont pas très utiles, car ils ne solubilisent bien que les composés apolaires receveurs de liaisons hydrogène, qui sont très rares.

2.2 Miscibilité entre solvants

Expérience

Mélange éthanol-eau, cyclohexane-eau.

- Mélange homogène : constitué de deux liquides miscibles.
- Mélange hétérogène : constitué de deux liquides non miscibles. On distingue nettement deux phases et une interface.
- Deux solvants miscibles possèdent des caractéristiques similaires. En fait c'est exactement comme la solubilité d'un composé solide.

Transition : Lors des manipulations en laboratoire, le choix du solvant est important : on doit avoir un solvant qui solubilise bien les réactifs, tout en rendant facile l'obtention des produits d'intérêts (il faut donc avoir une différence de solubilité entre le produit d'intérêt et les autres, dans un sens ou dans l'autre). Le solvant a aussi une grande importance pour de nombreuses autres étapes des réactions chimiques.

[5] p 387

3 Choix du solvant en laboratoire

3.1 Extraction liquide-liquide

- Idée : utiliser un solvant dans lequel un composé est très soluble afin d'extraire ledit composé. C'est le principe de l'extraction liquide-liquide.
- Principe de l'extraction liquide-liquide.

[3]

Écran

Schémas pour l'explication de l'extraction liquide-liquide.

Transition : Importance du solvant lors d'une réaction chimique?

3.2 Influence de l'éluant sur la cinétique

Expérience

Hydrolyse du chlorure de tertio-butyle ([4] p 71)

- Acquisition automatique
- Une courbe en préparation, une courbe pendant la leçon
- Afin d'être sûr d'avoir tous les points (pour obtenir σ_∞), lancer l'expérience au début de la leçon.
- Explications possibles au changement de cinétique : pouvoir dissociant de l'acétone plus faible, donc il est plus dur de séparer le carbocation et le Br^- . On peut aussi parler de la stabilisation du carbocation par le solvant. De façon générale, ces explications sont hors-programme : appuyer plutôt sur l'observation que sur l'explication.
- Effet du solvant : peut changer la cinétique de la réaction
- Importance capitale en industrie, où l'on recherche les réactions les plus rapides.
- Ne pas parler de la stabilisation du carbocation mais savoir répondre aux questions.

Transition : Une fois la réaction terminée, comment le choix du solvant rentre-t-il en jeu dans l'identification des produits?

3.3 Choix d'un éluant pour une CCM

Ne pas faire cette partie en cas de manque de temps, mais la faire si les expériences précédentes n'ont pas fonctionné.

Expérience

Comparaison de l'éluant pour l'efficacité d'une CCM

- Dépôts : alcool benzylique et benzaldéhyde
- Éluants : acétate d'éthyle et cyclohexane, en proportions (1, 0), (0, 1) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- Mesurer les rapports frontaux.
- Tester en préparation le temps que prend la manip afin de la lancer au bon moment.
- On a les données suivantes (issues de [8]) :
 - Benzaldéhyde : $\epsilon_r = 17.85$ et $\mu = 3.0 \text{ D}$
 - Alcool benzylique : $\epsilon_r = 11.916$ et $\mu = 1.71 \text{ D}$
 - Cyclohexane : $\epsilon_r = 2.0243$ et $\mu = 0 \text{ D}$
 - Acétate d'éthyle : $\epsilon_r = 6.0814$ et $\mu = 1.78 \text{ D}$

- Suivre [2] p 12
- Phase stationnaire qui recouvre la plaque, phase mobile qui monte
- Trois interactions :
 - Éluant avec mélange
 - Éluant avec phase stationnaire
 - Mélange avec phase stationnaire
- Si le dépôt a beaucoup d'interactions avec la phase stationnaire, il migrera haut.
- Plaques usuelles : SiO_2 ou Al_2O_3 , donc les dépôts apolaires migrent haut et les dépôts polaires migrent peu.
- Afin de contrer cet effet, on utilise un éluant plus ou moins polaire : si les espèces migrent trop on prend un éluant polaire qui interagira avec la plaque, limitant les interactions des espèces.
- Interpréter ainsi les résultats de l'expérience : le benzaldéhyde migre peu sur la plaque, et il migre plus dans un solvant très polaire (acétate d'éthyle).

Transition : On a vu que les solvants jouent un rôle majeur dans en chimie. Comment choisir un solvant respectueux des principes de la chimie verte ?

3.4 Solvants et chimie verte

Cette partie peut se transformer en « longue conclusion » en cas de manque de temps.

- Critères de choix d'un solvant : sécurité, toxicité pour l'Homme, toxicité pour l'environnement. [2] p 10
- Le choix d'un solvant dépend de l'utilisation que l'on veut en faire : pour l'extraction liquide-liquide, on recherche un solvant volatil, tandis que pour une réaction on ne veut pas qu'il le soit trop car on veut pouvoir chauffer.
- Nouveaux solvants : fluides supercritiques, notamment CO_2 supercritique (CO_2 au-delà du point critique à 31°C et 74 bar). Celui-ci est intéressant car il est naturellement abondant, non dangereux et non toxique. Il est apolaire et aprotique. [1]
- Le CO_2 supercritique est utile pour extraire la caféine du café à la place du dichlorométhane.

Conclusion

- Solvants : pièces principales de la chimie industrielle et en laboratoire.
- Ouverture sur l'importance du solvant en spectroscopie (décale les raies, en ajoute) ou en catalyse (possibilité de faire de la catalyse par transfert de phase, ayant lieu à l'interface entre deux solvants).

Niveau CPGE**Prérequis**

- Structure de l'atome
- Nombres quantiques
- Configuration électronique
- Oxydoréduction

Bibliographie

- [1] André DURUPHTY et al. *Hprépa Chimie 1ère année MPSI-PTSI*. Hachette, 2003.
- [2] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI*. Dunod, 2016.
- [3] Nicolas LÉVY et al. *La classification périodique de Lavoisier à Mendeleïev*. URL : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/la-classification-periodique-de-lavoisier-a-mendeleiev-1229>.
- [4] Tristan RIBEYRE. *Chimie PC*. de boeck, 2014.
- [5] Marc-Alexandre SCHOTT et al. *Chimie PCSI*. de boeck, 2014.

Introduction

- Il est important de classer les éléments chimiques, afin de pouvoir prévoir leur comportement et savoir comment remplacer un élément donné.
- Nombreux essais de classification, qui ont mené à la classification actuelle (la montrer dans la salle ou sur le site ptable)
- Cette classification, proposée par Mendeleïev, fête ses 150 ans cette année.

1 Architecture et lecture du tableau périodique

1.1 Construction

- Les informations sont sur [3]
- Première classification : Lavoisier en 1789. Regroupe par type mais ne parle pas de périodicité.
- Durant la première moitié du XIX^{ème} siècle, des groupes de propriétés similaires sont obtenus : les « triades », puis « tétrades ».
- Faire l'expérience : on observe une catégorie d'éléments qui réagissent de la même façon. Noter les équations de réaction au tableau.
- Chancourtois en 1862 est le premier à remarquer une périodicité.
- Mendeleïev est le premier à classer par élément et non pas par corps simples. Il réalise son tableau et *laisse des blancs*, prévoyant la découverte de futurs éléments ainsi que leurs propriétés! Plus tard, ces éléments ont bien été découverts, avec les propriétés prévues. Montrer sur ptable la découverte des éléments (tracer la propriété « année de découverte »).

Écran

- Vis tellurique de Chancourtois
- Classification actuelle sur <https://www.ptable.com>

Expérience

- Précipitation des ions halogénures ([2] p 133)
- Utiliser des solutions de KX et du AgNO_3 .

1.2 Structure

- Périodes (lignes) et colonnes.
- Classification simplifiée, avec les familles à retenir : halogènes, gaz nobles, alcalins, alcalino-terreux.[5]
- Métaux et non-métaux (à montrer sur ptable).
- Sur ptable (section « Orbitales »), montrer le remplissage des couches quand on se déplace dans la table : chaque période correspond à un nombre quantique principal n , puis la colonne correspond aux autres nombres.
- Nom des orbitales remplies par zone du tableau . [5] p 149
- Montrer que les éléments de la même colonne ont la même configuration de valence (ne pas le faire sur des métaux de transition, mais plutôt sur des éléments du bloc p). On aura donc des propriétés chimiques similaires! On comprend donc la première expérience.
- En un coup d'il sur la classification on peut déduire de nombreuses propriétés!

Transition : Regardons de façon plus quantitative l'évolution des propriétés chimiques dans le tableau. Nous allons tout d'abord voir que certaines propriétés atomiques gouvernent la réactivité des éléments et évoluent de façon cohérente avec la classification.

2 Évolution de quelques propriétés atomiques

2.1 Énergie d'ionisation et affinité électronique

- Définition de l'énergie de première ionisation : énergie nécessaire pour réaliser le processus $\text{X}(\text{g}) = \text{X}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$. [2] p 119
- Montrer la valeur de l'énergie de première ionisation dans ptable, et l'évolution en fonction de Z .
- Évolution périodique : augmente de gauche à droite et de bas en haut. C'est logique, car lorsque Z croît à n fixé on augmente le nombre de protons et on ajoute des électrons à même distance; on s'attend donc à avoir des électrons plus difficiles à retirer. Lorsque n augmente, les électrons sont plus loin du noyau et donc moins liés.
- En général, on peut définir une énergie de n -ième ionisation. On remarque une « barrière » lorsqu'on retire plus d'électrons qu'il n'y a d'électrons de valence.
- Définition de l'affinité électronique : opposé de l'énergie du processus $\text{X}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g}) = \text{X}^-(\text{g})$. [2] p 120
- Tracé en fonction de Z plus difficile à interpréter, mais on peut remarquer que les halogènes fixent facilement les électrons tandis que les alcalino-terreux et les gaz nobles les fixent difficilement. [1] p 16

Écran

- Valeur de l'énergie de première ionisation dans le tableau
- Tracé en fonction de Z
- Même chose pour l'affinité électronique.

2.2 Électronégativité

- Définition : capacité d'un atome à attirer vers lui le doublet d'une liaison . [1] p 16
- Différentes définitions. Commencer par l'échelle de Mulliken, à partir de l'énergie de première ionisation et de l'affinité électronique. Donner l'évolution dans le tableau périodique. [1] p 17
- En réalité, on utilise plutôt l'électronégativité de Pauling, qui se base sur les différences d'énergies de liaison. La définition est ainsi plus intuitive, mais on ne peut avoir que des variations relatives.
- Définition de l'énergie de liaison : énergie nécessaire pour réaliser la réaction $AB(g) = A(g) + B(g)$. [4] p 81
- Définition de l'électronégativité selon Pauling. On fixe $\chi = 2.2$ pour l'hydrogène. Donner l'évolution sur ptable. [2] p 123

Remarques

Selon [2] p 123, l'électronégativité de Mulliken n'est pas exactement définie à partir des simples énergies d'ionisation et affinités électroniques. Il faut en réalité prendre en compte les liaisons avec les voisins, ce qui complique grandement l'évaluation numérique.

Transition : L'électronégativité va être un outil essentiel de compréhension des propriétés chimiques de la matière.

3 Application à des propriétés chimiques**3.1 Pouvoir oxydant des dihalogènes**

- Les atomes les plus électronégatifs auront un fort pouvoir oxydant, car ils pourront facilement accepter des électrons.
- Mettons-nous à la place des scientifiques du XIX^{ème} siècle : on peut faire des expériences d'oxydoréduction, et on veut les utiliser pour placer les halogènes dans la classification. On sait déjà qu'ils ont des propriétés similaires (cf. expérience 1).
- Faire l'expérience, puis écrire les équations des réactions qu'on aurait aimé avoir. En sachant que les dihalogènes sont plus solubles en phase organique (apolaires), constater que seule la première réaction a eu lieu.

Expérience

Pouvoir oxydant des halogènes ([2] p 131)

- On mélange un dihalogène et des ions halogénure. On veut voir si le dihalogène oxyde les ions. Pour ce faire, on utilise une phase orga dans laquelle passera le dihalogène produit par l'oxydation (si elle a lieu). Cependant, il ne faut pas que ce soit le dihalogène initial qui passe dans la phase organique. Ainsi, on doit mettre le KX toujours en excès. Dans le cas de KI, on ne doit pas le mettre trop en excès sans quoi on a formation de I_3^- en phase aqueuse qui empêche le passage de I_2 en phase orga.
- 4 tubes à essai :
 - KI et Br_2
 - KBr et I_2
 - KCl et Br_2
 - KCl et I_2
- Conclusion : I_2 n'oxyde personne, Br_2 oxyde I^- mais pas Cl^- , donc on a Cl au-dessus de Br, lui-même au-dessus de I.

Écran

Tableau récapitulatif et conclusion

3.2 Propriétés réductrices des alcalins**Expérience**

Li(s), Na(s) et K(s) dans l'eau ([2] p 131).

- Montrer que la réaction est de plus en plus intense lorsqu'on descend dans la colonne.
- On peut avoir à retirer une couche d'oxyde qui se serait formée au contact avec O_2 de l'air.
- Précautions à prendre : manipuler sur sopalin avec un vase rempli d'éthanol pour mettre la verrerie souillée.

- Écrire l'équation pour Na.
- Montrer le dégagement gazeux et la coloration rose due à la phénolphtaléine.
- S'il reste du temps : faire la même chose pour les alcalino-terreux

[2] p 131

Conclusion

- On s'est intéressé aux premières lignes seulement
- La recherche continue, on peut créer des noyaux de plus en plus lourds mais ils ne sont pas stables. Les modèles actuels prévoient un « îlot de stabilité » aux nombres Z élevés (vers 120-130 selon les modèles).

18 Solides cristallins

Niveau CPGE 2ème année

Prérequis

- Interactions de Van der Waals
- Liaisons hydrogène
- Liaisons (métallique, ionique, covalente)

Bibliographie

- [1] Flore DUNAC et Jean-François Le MARÉCHAL. *Expériences de chimie*. Dunod, 2019.
- [2] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI*. Dunod, 2016.
- [3] Marc-Alexandre SCHOTT et al. *Chimie PCSI*. de boeck, 2014.

Introduction

Expérience

Cristaux de CuSO_4

- Faire chauffer de l'eau à 90°C
 - La saturer en CuSO_4
 - Placer un caillou afin de permettre aux cristaux de germer (abaissement local de l'énergie potentielle)
 - Laisser refroidir : les cristaux sont prêts en deux heures environ.
- On observe une structure macroscopique ordonnée
- Peut-on expliquer cette structure par une organisation microscopique?

1 Modèle du cristal parfait

1.1 Présentation du modèle

- Cristal parfait : empilement de particules régulier dans l'espace, sans défaut et de taille infinie. [2] p 650
- Définition de réseau et de nud. [3] p 394
- Répétition régulière : on peut partir d'un nud et obtenir tous les autres avec 3 vecteurs. On en déduit la définition de maille. [3] p 394
- Motif : plus petite entité physique qui se répète par translation.
- Cristal : donnée d'un motif et d'un réseau.

Écran

Exemples de mailles, avec vecteurs, motif, etc.

1.2 La maille cristalline

- Approximation : sphères dures, impénétrables et indéformables
- Définitions de population, coordinence, compacité, masse volumique. [2] p 666
- Les illustrer une par une sur l'exemple du cuivre en maille CFC, tout en montrant la maille sur ChimGéné. [2] p 670

Écran

Maille CFC sur ChimGéné

- Faire varier le rayon apparent pour y voir plus clair
- Montrer la condition de tangence
- Représenter plusieurs mailles pour la population.

1.3 Prévisions et données expérimentales

Expérience

Mesure de la masse volumique du cuivre ([1] p 132)

- Protocole :
 1. Placer une masse connue de copeaux de cuivre dans une fiole jaugée
 2. Compléter avec de l'eau
 3. Peser la masse d'eau : on remonte à ρ_{Cu} par

$$\rho_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{V_{\text{Cu}}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{Cu}} = V_{\text{fiole}} - \frac{m_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

- Faire bien attention à la température! Tout varie beaucoup en fonction de T ... Prendre $\rho_{\text{eau}}(T)$ notamment.
- Bien agiter pour éviter le piégeage de l'air.
- Comparer le paramètre de maille expérimental au paramètre de maille tabulé.

- Dans la suite, on verra d'autres mailles et on pourra de façon systématique comparer les résultats du modèle et la réalité.

Transition : Armés des outils de description des cristaux que l'on vient de définir, étudions les cristaux réels, dans toute leur diversité.

2 Cristaux métalliques

Cristal métallique : cations aux nuds, baignant dans une « mer d'électrons ». Voir [3] p 401.

2.1 Empilements compacts

- Empilement compact de plans de sphères dures : structures AB et ABC. [3] p 396
- La structure ABC donne la maille cubique faces centrées déjà étudiée, tandis que la structure AB correspond à la maille hexagonale compacte.
- On ne détaille pas les calculs pour la maille hexagonale compacte. On arriverait en tous cas à la même compacité :

$$C = C_{\text{max}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74.$$

Cette compacité est la compacité maximale.

[2] p 677

Écran

- Images d'empilements compacts
- Structure du fer α sur ChimGéné.

Expérience

Recalescence du fer

- Le fer passe de structure cubique faces centrées à cubique centrée.
- Faire un suivi vidéo pour avoir un graphe?
- Ne pas faire cette expérience si le résultat n'est pas très visible.

2.2 Empilements non compacts

- On traite de la même manière que le CFC un exemple : la structure cubique centrée.
- Montrer les calculs qui sont tous faits sur slides.

[2] p 681

Écran

Calculs pour la maille cubique centrée.

2.3 Sites interstitiels et alliages

Ne pas hésiter à intervertir avec la partie précédente si l'expérience de recalescence échoue.

- On revient à la maille CFC : tout l'espace n'est pas occupé, on a des sites interstitiels.
- Sites tétraédriques et octaédriques.
- Montrer les positions des sites sur ChimGéné et calculer les rayons maximaux.
- Application : les alliages
 - Alliages de substitution : deux métaux possédant la même structure à l'état pur, rayons et électronégativités proches. Exemple : Cu_3Au (dérivé de péruvskite dans ChimGéné)
 - Alliages d'insertion : un petit atome se loge dans un site du réseau-hôte sans occasionner trop de déformations. Exemple : alliages fer-carbone. Lien avec les propriétés mécaniques : limite la possibilité de déformation.

[3] p 400

[2] p 684

Écran

Sur ChimGéné :

- Sites tétraédriques et octaédriques
- Alliages par substitution

Transition : Il existe toute une variété de cristaux non métalliques, voyons quelques exemples.

3 Diversité de cristaux et propriétés**3.1 Solides covalents**

- Interpréter le diamant comme une maille CFC avec la moitié des sites tétraédriques occupés. [3] p 403
- Diamant : la coordinence des atomes de carbone vaut 4, donc il n'y a aucun électron libre. Il s'agit donc d'un isolant. Dans le graphite (plans de graphène), chaque carbone forme 3 liaisons covalentes, il y a donc une mer d'électrons délocalisés en 2 dimensions : le graphite est un bon conducteur. [3] p 404

- Réseau du diamant rigide : bon conducteur thermique.
- Graphite opaque car les photons du visible sont absorbés par les électrons de conduction. Diamant transparent car la vibration de la liaison C—C n'absorbe pas dans le visible.

Écran

ChimGéné pour le diamant et schéma du graphite.

3.2 Solides ioniques

- Interaction à l'œuvre dans les cristaux ioniques, modélisation par des sphères dures chargées. [2] p 692
- La différence d'électronégativité entre atomes explique la polarisation totale des liaisons.

Écran

Exemples de cristaux ioniques : NaCl, ZnS, CsCl. Variation de structure en fonction du rapport r_+/r_- .

Conclusion

- Ouvrir sur les défauts et les aspects non totalement polaires des liaisons (énergie réticulaire pour avoir le « pourcentage d'ionité », car pour un cristal entièrement ionique l'interaction est électrostatique).

Niveau CPGE (PSI)

Prérequis

- Potentiel chimique
- Variance
- Thermochimie
- Thermodynamique des systèmes monophasés

Bibliographie

- [1] Andy BURROWS et al. *Chimie 3. de boeck*, 2012.
- [2] Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. *Florilège de chimie pratique, deuxième édition*. Hermann, 2002.
- [3] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC**. Dunod, 2014.
- [4] Reggie L. HUDSON, Vicki Perez OSBURN et Robert BRASHEAR. « A eutectic mixture with medicinal applications ». In : *Journal of Chemical Education* 67.2 (fév. 1990), p. 156. DOI : [10.1021/ed067p156.1](https://doi.org/10.1021/ed067p156.1). URL : <https://doi.org/10.1021/ed067p156.1>.
- [5] Tristan RIBEYRE. *Chimie PC. de boeck*, 2014.

TODO : tracer de vrais diagrammes (ChimGéné ou VLE-Calc) pour les slides

Remarques

- Bien utiliser les fractions massiques et non molaires, seules celles-là sont au programme de PSI.
- Corps simple : un seul élément.
- Corps pur : un seul constituant.

Introduction

Expérience

Lancer le tracé de la courbe de refroidissement.

1 Corps pur

1.1 Diagramme de phase

- Corps pur : constitué d'une seule espèce chimique
- Pour un système monophasé : $dG = -SdT + VdP + \mu^*dn$
- On considère maintenant la coexistence de deux phases, par exemple solide et liquide.
- Extensivité de l'enthalpie libre : $dG = dG_\alpha + dG_\beta$

[3] p38

- Condition d'évolution, dire dans quelle phase vont les constituants. Équilibre : égalité des potentiels chimiques (c'est crucial pour la suite!). [3] p38
- Diagramme de phase : phase en fonction de T et p , frontières pour $\mu_\alpha^*(T, p) = \mu_\beta^*(T, p)$ donc $p = f(T)$. Noter l'existence d'un point triple et d'un point critique.

Écran

Diagramme de phase de l'eau

Transition : Que se passe-t-il si on se déplace dans ce diagramme?

1.2 Variance et courbe d'analyse thermique

- Définition de la variance. [3] p 115
- Calcul de la variance dans le diagramme : 2 dans une zone (paramètres p , T , x^l et x^s , relations $x^s = 1$, $x^l = 1$), 1 sur une frontière (car $\mu^s = \mu^l$) et 0 au point triple. On laisse x^l et x^s ici afin d'anticiper la suite.
- Forme d'une courbe d'analyse thermique : palier à la frontière, c'est le tracé de ces courbes qui permet de remonter au diagramme.
- Préciser qu'on sera toujours dans le cas isobare dans la suite.

Transition : On a étudié un seul corps pur, voir ce qu'il se passe pour des mélanges. Montrer l'eutectique de menthol/phénol : c'est plus compliqué que ça n'en a l'air...

Expérience

Point eutectique de menthol/phénol [4]

2 Mélanges miscibles

2.1 Courbes d'analyse thermique

- On développe l'exemple du mélange Cu/Ni.
- Mélange miscible : une seule phase solide. On a soit des alliages de substitution soit des alliages d'insertion. [5] p 20
- On trace à nouveau les courbes d'analyse thermique, pour différentes valeurs de fraction massique. [3] p 242
- Étude de la variance : pour le mélange, on a une pente non nulle, on en déduit que l'on a plus de degrés de liberté.
- Coexistence liquide et solide à deux constituants : $dG = \mu_1^s dn_1^s + \mu_1^l dn_1^l + \mu_2^s dn_2^s + \mu_2^l dn_2^l$ et $dn_i^s = -dn_i^l$ par conservation de la masse donc on a égalité des potentiels chimiques entre les deux phases pour chaque constituant (et pas entre constituants!).
- Calcul de la variance :
 - Paramètres : p , T , w_1^l , w_1^s , w_2^l , w_2^s
 - Relations : $w_1^l + w_2^l = 1$, $w_1^s + w_2^s = 1$, $\mu_1^l = \mu_1^s$ et $\mu_2^l = \mu_2^s$
 - Donc $\nu = 2$
- Pour seulement une phase, $\nu = 3$.
- Voir [5] p 33 pour une analyse « nouveau programme » de la variance dans les courbes d'analyse thermique. Le raisonnement est fait en fractions molaires pour les diagrammes liquide-vapeur, mais il est facile d'adapter.

Écran

Courbes de refroidissement d'un mélange de solides miscibles. Elles ne fonctionnent pas sur ChimGéné, donc il faut les montrer sur slide.

Transition : Obtenir un diagramme de phases avec ceci, indiquant w plutôt que p car c'est ce sur quoi on peut facilement jouer.

2.2 Diagrammes à simple fuseau

- Développer l'exemple du diagramme binaire Ag/Au (et utiliser ces noms au lieu des indices 1 et 2). Tracer d'abord les axes seuls pour $w = 0$ et $w = 1$: ce sont ceux d'un corps pur. Les relier par le fuseau : on obtient le diagramme binaire.
- Définitions de solidus, liquidus [3] p 248
- Les relier aux courbes d'analyse thermique, montrer le tracé du diagramme

Écran

- Courbes de refroidissement et diagramme binaire sur ChimGéné
- Lien entre courbes de refroidissement et diagramme binaire.

Transition : On maîtrise la position d'un point sur le diagramme. Comment à partir de cette position peut-on remonter à la composition du système?

2.3 Composition du système

- Théorème de l'horizontale : le solidus et le liquidus sont les courbes $w^s(T)$ et $w^l(T)$, donc ce sont sur celles-ci que l'on lit les fractions massiques. Une façon plus claire de le voir est que sur une horizontale, T et p sont fixées et $v = 2$ (entre les deux courbes). Ainsi w^l et w^s sont fixées et ce pour tout w , donc on peut obtenir w^l sur la courbe où $w = w^l$ et w^s sur la courbe où $w = w^s$. Voir [3] p 249.
- Composition du premier cristal, de la première goutte lorsqu'on chauffe. [3] p 199
- Théorème des moments : preuve de [3] page 191 adaptée à liquide-solide, avec les fractions massiques.
- Utiliser ces théorèmes pour calculer la composition d'un système. [3] p 249

2.4 Diagrammes à double fuseau

- Exemple de Cu/Au : tracer le diagramme sur ChimGéné
- Définition du point indifférent. Celui-ci semble se comporter comme un corps pur. [3] p 251

Écran

Diagrammes miscibles à deux fuseaux.

Transition : Cas des solides non miscibles? Il nous faut quand même bien expliquer l'expérience du menthol... (en effet, les solides menthol et phénol ne sont pas miscibles)

3 Mélanges non miscibles**3.1 Courbes d'analyse thermique**

Expérience

Courbes d'analyse thermique du mélange Pb/Sn ([2] p 172).

- Prendre corps pur, eutectique et idéalement une composition random en préparation
 - Autre composition random face au jury (prendre une des compositions de [2])
 - Si possible, superposer les points obtenus avec la courbe théorique. Le point de l'eutectique n'est apparemment pas très convaincant.
-
- Solides non miscibles : 2 phases solides.
 - Interpréter les différentes parties de la courbe (voir [5] p 37) : dans le liquide, on a une seule phase donc $\nu = 3$, dans la zone $L + S_1$ on a équilibre du constituant 1 entre solide et liquide ($\nu = 2$), à la frontière on a équilibre de 1 et 2 entre solide et liquide ($\nu = 1$), et dans la zone solide on a $\nu = 2$.
 - Calcul plus précis pour la frontière :
 - Paramètres p, T, w_1^l, w_2^l ($w_1^{s_1}$ et $w_2^{s_2}$ valent 1)
 - Relations $w_1^l + w_2^l = 1, \mu_1^l = \mu_1^{s_1}, \mu_2^l = \mu_2^{s_2}$
 - donc $\nu = 1$
 - Tracé du diagramme complet, phases en présence, eutectique. [3] p 252
 - Le mélange à l'eutectique n'est pas un corps pur car évolue selon p

Écran

Diagramme à miscibilité nulle.

3.2 Composés définis**Écran**

Diagramme Mg/Si ([5] p 45). Le composé défini mis en jeu, Mg_2Si , est un matériau prometteur pour la réalisation de générateurs thermoélectriques.

- Définition : phase solide nouvelle, à stchiométrie bien définie, formée à partir de deux espèces.
- La lecture s'effectue comme si on superposait deux diagrammes côte à côte. [5] p 43

3.3 Application au traitement des routes en hiver**Attention**

Le programme de PSI ne concerne que les « alliages métalliques », donc cette partie doit être supprimée et il ne faut la présenter que dans le cas (plutôt improbable) où on a trop de temps...

Écran

Diagramme à miscibilité nulle de NaCl et H_2O

- Les explications se trouvent dans [3] page 253
- Deux solides : H_2O et $NaCl \cdot 2H_2O$ (composé défini). L'eutectique est à ($w = 0.23, T = -21^\circ C$). On a donc formation de glace à $T < 0^\circ C$ dès qu'il y a ajout de NaCl.

Conclusion

Ouverture sur les diagrammes partiellement miscibles et liquide-vapeur.

Remarques

- Revoir les diagrammes à miscibilité partielle pour être prêt à répondre aux questions.
- Pour plus d'informations sur les calculs, et pour voir de beaux graphes, voir [1] chapitre 18.

Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique

Niveau CPGE

Prérequis

- Premier principe
- Calorimétrie
- Réactions acide-base

Bibliographie

- [1] Danielle CACHAU-HEREILLAT. *Des expériences de la famille Acide-Base*. de boeck, 2005.
- [2] Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. *Florilège de chimie pratique, deuxième édition*. Hermann, 2002.
- [3] André DURUPHTY et al. *Hprépa Chimie 1ère année MPSI-PTSI*. Hachette, 2003.
- [4] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PSI*. Dunod, 2014.
- [5] Pierre GRÉCIAS. *Chimie MPSI-PTSI*. Tec & Doc, 2009.
- [6] John RUMBLE, David LIDE, Thomas BRUNO et al. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2019.

Introduction

Expérience

Caractère exothermique d'une réaction acide/base : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- Bécher sous agitation contenant 50 ml d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, avec mesure de température. On verse 50 ml de soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$: élévation de température.
- Faire la même chose avec des solutions diluées 10 fois.
- On observe des effets *thermiques* dus aux réactions chimiques, ici un « dégagement de chaleur », reliés aux quantités de matière mises en jeu.
- Il faut donc traiter thermodynamiquement la réaction chimique.
- On s'intéressera plus particulièrement à l'enthalpie, adaptée aux évolutions monobares.

1 Description thermodynamique d'une réaction chimique

1.1 Grandeurs de réaction

- On considère un système physico-chimique : ensemble de constituants chimiques dans des états physiques donnés, susceptibles d'évoluer par des réactions chimiques.
- Ce système est siège d'une réaction chimique, qui relie les quantités de matière par l'avancement ξ . La donnée de ξ est donc suffisante pour décrire les quantités de matière si on connaît les quantités initiales. Lors de la réaction, on a donc $H(T, P, \xi)$ et on peut écrire

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$

— Enthalpie de réaction $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}$.

Remarques

On pourrait justifier le passage à ξ en écrivant $H(T, P, n_i)$ puis $dn_i = \nu_i d\xi$ mais cela n'est pas nécessaire car on ne réutilise pas les grandeurs molaires dans la suite de la leçon. Voir [5] p 464.

Transition : Ces grandeurs dépendent de la réaction et aussi des conditions physiques. Afin d'avoir des valeurs tabulées, on va définir des états particuliers, et on étudiera l'évolution d'un système par comparaison avec le système *fictif* associé dans cet état particulier dit « état standard ».

1.2 État standard et enthalpie standard de réaction

- Définition de l'état standard :
 - Pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$
 - Dépendant de la température
- Exemple de l'eau sous ses trois phases à 50 °C sous 1 bar.
- On associe au système réel un système standard, avec les mêmes constituants mais sous leur état standard.
- On a donc une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ(T)$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) : elle ne dépend que de T , car on a fixé $p = p^\circ$, et les composés sont purs dans leur état standard. On a de même une capacité thermique standard à pression constante $C_p^\circ(T)$.
- On admet que pour les constituants étudiés ici (gaz presque parfaits, phases condensées), on a $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ(T)$. Voir [4] p 109 pour plus de détails.

[3] p 290

[3] p 290

Écran

Définitions

Remarques

La dépendance en température uniquement de $\Delta_r H^\circ$ est subtile. En effet, H dépend de T, P et ξ , donc H° dépend de T et ξ . En fait, la dépendance est linéaire, car

$$H^\circ(T, n_i) = \sum_i n_i H_{m,i}^\circ(T) \quad \text{où} \quad n_i = n_i^{(0)} + \xi \nu_i.$$

On a donc bien $\Delta_r H^\circ$ indépendant de ξ .

Transition : Comment décrire quantitativement les effets thermiques associés aux réactions chimiques ?

2 Effets thermiques pour une transformation isochore

2.1 Transformation en réacteur isobare et isotherme

- Pour une transformation isobare, on a $dH = \delta Q$ puis $Q = \xi \Delta_r H^\circ$.
- Transformations endothermiques et exothermiques.

[4] p 108

[3]

— Exemples :

— Réaction acide-base : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}), \Delta_r H^\circ = -56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

— Combustion du méthane : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}), \Delta_r H^\circ = -891 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Transition : Comment mesurer les enthalpies de réaction ? On tire profit des effets thermiques.

2.2 Détermination d'une enthalpie standard de réaction par calorimétrie

— L'enthalpie est une fonction d'état : on peut choisir un chemin fictif pour calculer sa variation. Montrer le petit schéma de décomposition en deux étapes. [3] p 302

— On se place en calorimètre de façon à avoir une évolution adiabatique : on a $\Delta H = 0$.

Expérience

Détermination d'une enthalpie standard de réaction ([1] p 129)

— Attention, $\Delta_r H^\circ$ est défini à l'envers

— Déterminer la valeur en eau du calorimètre en préparation, montrer qu'elle est bien négligeable. Pour cela, suivre [2] p 98.

— Manipulation : 200 ml d'eau et 50 ml de HCl à $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, puis 50 ml de HO^- à $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

— Pour le dosage de la soude, l'acide oxalique réagit avec **deux** équivalents de HO^- .

Transition : Comment faire pour les manipulations que l'on ne peut pas réaliser dans un calorimètre ?

3 Calcul d'enthalpie de réaction de réaction et loi de Hess

3.1 Enthalpie standard de formation

— État standard de référence : état standard du corps simple, dans l'état physique le plus stable, à cette température. Cas particuliers de O_2 , H_2 , F_2 , Cl_2 , N_2 et $\text{C}(\text{gr})$. [3] p 291

— Réaction de formation d'une espèce à T donnée dans un état physique donné. [3] p 308

— Enthalpie standard de formation : enthalpie de la réaction de formation.

— Exemple de la formation de H_2O : $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Bien préciser que les enthalpies de formation des composés dans leur ESR sont nulles : $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

— Loi de Hess introduite sur la réaction acide-base déjà vue $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, sachant $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{HO}^-(\text{aq})) = -230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (valeurs de [6]). [4] p 116

Écran

Exemples d'états standards de référence, et cas particuliers.

3.2 Détermination de $\Delta_r H^\circ$ par loi de Hess

— On peut réaliser un cycle de Hess généralisé pour n'importe quelle suite de réactions fictives.

— Exemple de l'enthalpie de dissociation de liaison. Définition (programme de PSI), et calcul dans le cas de l'ammoniac (exercice 4.9 p 130 de [4]). À ne pas faire en cas de manque de temps. [4] p 117

Expérience

Détermination de l'enthalpie d'hydratation du carbonate de sodium ([2] p 97)

- Utiliser le petit calorimètre (sinon il faut plus de solide et la dissolution est plus longue)
- En préparation, mesurer $\Delta_r H_1^\circ$ via l'ajustement linéaire

$$\Delta T = -\frac{\Delta_r H_1^\circ}{M_s} \times \frac{m_s}{\sum_i m_i C_{p,i}}$$

- Devant le jury, prendre un point sur la courbe de dissolution du sel décahydraté $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Ce choix est plus intéressant car il permet d'observer une réaction endothermique.
- Obtenir l'enthalpie standard d'hydratation par $\Delta_{\text{hydra}} H^\circ = \Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ$.

Conclusion

- On a seulement fait des bilans d'énergie : pour aller plus loin et voir quel est le sens spontané d'évolution d'une réaction chimique, il faut appliquer le second principe.
- Cela nous amènera à définir les entropies standard de réaction et à étudier l'objet central en thermochimie : l'enthalpie libre standard.

Remarques

Lors de cette leçon, et plus généralement de toutes les leçons de thermo, il faut être très soigneux sur les notations au tableau : bien écrire les états physiques, les dépendances, etc.

Niveau CPGE

Prérequis

- Thermochimie
- Réactions acido-basiques
- Réactions d'oxydoréduction

Bibliographie

- [1] Danielle CACHAU-HEREILLAT. *Des expériences de la famille Réd-Ox.* de boeck, 2007.
- [2] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI.* Dunod, 2016.
- [3] Bruno FOSSET et al. *Chimie physique expérimentale.* Hermann, 2006.
- [4] Jean-François Le MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. *La chimie expérimentale. Chimie générale.* Dunod, 2004.
- [5] Tristan RIBEYRE. *Chimie PC.* de boeck, 2014.
- [6] John RUMBLE, David LIDE, Thomas BRUNO et al. *Handbook of Chemistry and Physics.* CRC Press, 2019.

Introduction

- La mesure de constantes d'équilibre est importante pour savoir quelles réactions peuvent avoir lieu dans un système donné, et la composition du système à l'équilibre.

1 Expressions de la constante d'équilibre

- Définition thermochimique de la constante d'équilibre :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$$

- La constante d'équilibre $K^\circ(T)$ ne dépend que de la température
- Avec $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ et $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$, on obtient

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$$

et à l'équilibre $\Delta_r G = 0$ donc $K^\circ = Q_{r,\text{eq}} = \prod_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i}$. C'est la loi de Guldberg et Waage. [5] p 192

- On a donc nu chemin tout tracé pour la leçon : soit on a accès à $\Delta_r G^\circ$, soit on a accès aux concentrations à l'équilibre, et on les utilise pour mesurer $Q_{r,\text{eq}}$.

Transition : Commençons par de la thermochimie pure : on détermine $\Delta_r G^\circ$.

2 Application de la définition thermodynamique

- Dans cette partie, on détermine K° par mesure de $\Delta_r G^\circ$.
- Présentation de la pile Daniell. Réactions aux électrodes, réaction globale.

[2] p 946

— Pour une réaction d'oxydoréduction, on a vu $\Delta_r G = -n\mathcal{F}e$. Ainsi

[5] p 255

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e \quad \text{et} \quad \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) = -n\mathcal{F}e^\circ + RT \ln(Q_r),$$

or pour la pile Daniell on a $Q_r = 1$ au début du fonctionnement, donc $e = e^\circ = RT \ln(K^\circ) / 2\mathcal{F}$.

Expérience

Force électromotrice de la pile Daniell ([1] p 217)

- Commencer, avant l'explication théorique, par relever la fém puis chauffer de 10 °C.
- Mettre quelques gouttes d'acide sulfurique dans chaque compartiment pour éviter la formation d'hydroxyde.
- On s'attend à une fém d'environ 1.1 V.

Écran

Schéma de la pile Daniell

Transition : C'est compliqué de mesurer ainsi des constantes d'équilibre : on préférera étudier directement l'état d'équilibre en mesurant Q_r .

3 Détermination par mesure de quotients réactionnels

3.1 Mesure des concentrations par titrage

- On obtient la concentration à l'aide d'un titrage par une autre réaction chimique : cette méthode est *destructive*.

Expérience

Détermination du K_s de l'acide benzoïque ([3] p 106)

- Pour prélever la solution saturée, mettre un papier ltre plissé au bout de la pipette jaugée.
- Titrage colorimétrique avec du BBT.
- En préparation, avoir fait le même titrage mais avec suivi pH-métrique.
- Si on fait la manipulation à plusieurs températures : penser à rincer la pipette de prélèvement si le solide précipite à l'intérieur, et ajouter de l'eau afin que tout soit bien dissous.

3.2 Mesure de grandeurs reliées aux concentrations

- On connaît plusieurs grandeurs directement reliées à des concentrations
- Le pH est relié à la concentration en H_3O^+ par $pH = -\log([H_3O^+]/c^\circ)$, et on a pour un couple acide/base comme $PhCOOH/PhCOO^-$:

$$pH = pK_a + \log \frac{[PhCOO^-]}{[PhCOOH]},$$

donc à la demi-équivalence du titrage on a $pH = pK_a$.

Expérience

Détermination du pK_a de l'acide benzoïque

- Repérer le pH à la demi-équivalence sur la courbe de titrage pH-métrique réalisée en préparation.
 - Valeur attendue : 4.2.
 - Pour que cette méthode fonctionne, il faut qu'il y ait bien plus d'acide que d'ions H_3O^+ : cela n'est valide que pour des acides faibles à grande concentration.
- Si on a des espèces chargées en solution, leur concentration est reliée à la conductivité via la loi de Kohlrausch.
- Mentionner la possibilité de faire de la spectrophotométrie pour des espèces colorées.
- Remarquer que ces méthodes sont non destructrices.

Expérience

Détermination du pK_s de PbI_2 ([1] p 250)

- Étalonner le conductimètre en préparation
- Mesurer la conductivité
- Au tableau, écrire l'équilibre, montrer que $K_s = 4s^3$. Par loi de Kohlrausch, obtenir la relation $\sigma = 2s(\lambda_{\frac{1}{2}Pb^{2+}}^\circ + \lambda_{I^-}^\circ)$.
- S'il y a un problème avec l'expérience, on peut réaliser à la place la détermination du produit de solubilité du sulfate de plomb ([1] p 104)

Transition : On a dit que la constante d'équilibre ne dépendait que de la température. Illustrons cette dépendance en température à l'aide du dispositif que l'on est en train d'étudier.

4 Variation avec la température**Expérience**

Pluie d'or ([4] p 229)

- Peut-être diminuer un peu les concentrations : s'il y a trop de PbI_2 , la précipitation est un peu brutale lors du refroidissement.
 - Préchauffer le tube afin que l'utilisation du décapeur ne soit pas trop longue?
 - Pendant la manipulation, pointer l'extrémité du tube vers le fond de la hotte.
- Cette expérience met bien en valeur le fait que $K_s(T)$ augmente avec la température. De façon générale, on a la loi de Van't Hoff

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

et cette évolution est cohérente avec la valeur $\Delta_r H^\circ = 63.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ obtenue pour la dissolution de PbI_2 (cf [6]).

Expérience

Solubilité de l'acide benzoïque en fonction de la température ([3] p 106)

— Dans l'approximation d'Ellingham,

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

- On trace donc $\ln K_s$ en fonction de $1/T$, en utilisant le point fait à température ambiante et en ajoutant un point à faible température (dosage colorimétrique uniquement).
- Valeur expérimentale du livre : $\Delta_r H^\circ = 22.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Conclusion

- Message important : les grandeurs mesurées ne dépendent que de la température.
- On n'a pas parlé de cinétique : vitesse d'évolution vers l'équilibre.

Remarques

- Les constantes d'équilibre sont des grandeurs dépendant *uniquement de la température*. Il est donc essentiel lors des expériences de la leçon de mesurer précisément la température à laquelle on détermine K° .
- Il faut éviter de faire un « catalogue » avec plein d'expériences sans liant.

Niveau CPGE

Prérequis

- Oxydoréduction
- Spectrophotométrie UV-visible
- Notion d'avancement

Bibliographie

- [1] Jean BOTTIN et Jean-Claude MALLET. *Cours de chimie Tome 1*. Dunod, 1988.
- [2] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC**. Dunod, 2014.
- [3] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI*. Dunod, 2016.
- [4] Jacques MESPLÈDE et Jérôme RANDON. *100 manipulations de chimie générale et analytique*. Bréal, 2004.

Introduction

Expérience

Comparaison des vitesses de réaction :

- $2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$, qui est lente
 - $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) = \text{AgI}(\text{s})$, qui est rapide. Prendre AgNO_3 et KI comme réactifs.
- Les réactions chimiques n'ont pas toutes la même vitesse : la *cinétique chimique* s'intéresse à l'étude de l'avancement au cours du temps.
 - Intérêt crucial en chimie : en industrie on veut des réactions les plus rapides possibles.
 - Cadre d'étude : systèmes fermés, homogènes et isochores (volume constant).

Remarques

- Il faut en réalité considérer le système isotherme, sans quoi k peut varier au cours de la réaction. L'hypothèse isochore n'est pas plus très rigoureuse, mais est vérifiée en bonne approximation pour les solutions aqueuses.
- Dans la réaction entre I^- et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, le nombre d'oxydation de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ *ne varie pas!* C'est le nombre d'oxydation des oxygènes qui change. Voir la page wikipédia « Peroxodisulfate » pour plus de détails.

1 Cinétique d'une réaction chimique

1.1 Vitesse volumique de réaction

- Introduire la vitesse de disparition **volumique** des réactifs et de formation des produits sur l'exemple de la réaction considérée pendant toute la leçon : les ions iodure avec les ions peroxodisulfate.

[3] p 212

- Complicé : il serait plus simple de tout ramener à une seule vitesse. On connaît une quantité qui relie toutes les quantités de matière : l'avancement.
- On définit donc la vitesse de réaction

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

[3] p 212

- Faire un tableau d'avancement en concentrations, avec avancement x . On a

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}.$$

- On décrit souvent une réaction par son temps de demi-réaction : temps nécessaire pour consommer la moitié de l'avancement final.
- Exemple d'utilisation du temps de demi-réaction : les décompositions radioactives. Ici la réaction est la décomposition radioactive.

[3] p 231

1.2 Méthodes de suivi

- Méthodes physiques : non destructrices. Exemples : conductimétrie, absorbance, pH...
- Inconvénients : ne donne pas accès directement aux concentrations, et sensibles aux réactions parasites. De plus il faut trouver un paramètre physique que l'on peut relier à la concentration.
- Méthodes chimiques : dosage destructeur. Inconvénients : il faut trouver un moyen de « stopper » la réaction chimique ; c'est la trempe chimique que l'on expliquera plus tard.

[3] p 218

Expérience

Lancer l'acquisition de la courbe de $A = f(t)$ pour la réaction ([4] p 199).

- Savoir que la substance colorée est en réalité le complexe I_3^- , mais ne pas en parler.

Écran

Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients.

Transition : Peut-on prédire la valeur de la vitesse à partir des connaissances sur la réaction ?

2 Concentrations et vitesse de réaction

2.1 Notion d'ordre

Expérience

Tubes à essai d'ions iodure et peroxydisulfate à différentes concentrations. Montrer que la réaction n'a pas la même vitesse.

- Pour certaines réactions, on peut exprimer v en fonction des concentrations. Exemple sur la réaction vue en expérience.
- Définition des ordres partiels et de l'ordre global.
- Pour ralentir une réaction, on peut faire varier les concentrations (diminuer si ordre positif, augmenter si ordre négatif). C'est la première partie de la trempe chimique.
- Exemples de réactions d'ordre 1 : les désintégrations radioactives.

[3] p 214

Transition : Comment remonter à chaque ordre partiel ?

2.2 Réduction à un ordre unique

— On a une équation différentielle

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k [S_2O_8^{2-}]^\alpha [I^-]^\beta,$$

qui a beaucoup de paramètres. On veut en étudier un seul : l'ordre partiel en $S_2O_8^{2-}$. Il faut ainsi simplifier le problème.

— Si on se place dans des conditions telles que I^- est en large excès, on aura $[I^-] \approx [I^-]_0$ et on aura une réaction de vitesse $v = k_{app} [S_2O_8^{2-}]$. [1] p 252

— On comprend désormais pourquoi on a choisi une quantité de matière en ions iodure largement plus grande que celle en ions peroxydisulfate : l'expérience réalisée s'est placée dans les conditions de dégénérescence de l'ordre de I^- !

— On pourrait aussi commencer en se plaçant en proportions stœchiométriques : alors toutes les concentrations seraient $v_i(c_0 - x)$ et on aurait $dv/dt = k_{app}(c_0 - x)^N$ avec N l'ordre global.

Remarques

On pourrait aussi regarder la vitesse initiale en fonction de la concentration en un réactif donné. De façon générale, on cherche à se ramener à une équation avec une seule variable.

Transition : Maintenant qu'on a simplifié le problème, il nous reste tout de même à obtenir l'ordre. Cependant, on sait le faire car on a une équation différentielle avec un seul paramètre.

2.3 Détermination d'un ordre de réaction

Expérience

Ajustement exponentiel de la concentration en ions peroxydisulfate (tracer le logarithme et montrer qu'on obtient une droite).

- Ne pas utiliser le ε_λ donné dans [4], mais plutôt y remonter en connaissant la concentration finale en I_2 .
- On n'utilise pas la concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$ pour faire le tracé mais la concentration finale en I_2 .
- La valeur choisie pour ε_λ n'a en fait aucun effet sur la pente obtenue à la fin.

— On pourrait tracer $\log(v)$ en fonction de $\log\left([S_2O_8^{2-}]\right)$. Cependant, cela nécessite de réaliser une dérivée numérique, opération peu précise. Il s'agit de la méthode différentielle. [3] p 223

— On préfère en général supposer la valeur de l'ordre et comparer les résultats expérimentaux aux résultats obtenus pour la valeur supposée : c'est la méthode intégrale. Faire les calculs pour l'ordre 1, et donner les résultats pour les ordres 0 et 2. [3] p 225

— Ô miracle : la courbe pour l'ordre 1 correspond à celle que l'on a obtenue expérimentalement ! On a donc obtenu l'ordre partiel. On peut aussi montrer que le tracé pour un ordre 2 ou 0 ne correspond pas.

— Montrer les résultats (faits en préparation) pour l'ordre partiel selon I^- .

Remarques

- On peut avoir des ordres négatifs ! Par exemple, la conversion de l'ozone en dioxygène $O_3(g) \longrightarrow O_2(g)$ a pour vitesse $v = [O_3]^2/[O_2]$.

- Un ordre 0 correspond à une catalyse hétérogène (par exemple) : on peut ajouter des réactifs, mais on est limité par la quantité de catalyseur uniquement.

Transition : Une fois la cinétique décrite, on s'intéresse aux paramètres qui permettent de la faire varier.

3 Influence de la température

Expérience

Réaction à plusieurs températures. Si on a le temps, on peut faire l'horloge chimique, obtenir $k(T)$ et remonter à l'énergie d'activation par ajustement. Sinon, on fait seulement la réaction dans plusieurs tubes à essai, chauffés ou non.

- La température semble jouer un rôle crucial sur la cinétique de réaction. En fait, on le savait déjà : c'est pour cela qu'on refroidit la nourriture pour la conserver.
- On peut donc arrêter une réaction chimique en refroidissant le milieu : il s'agit de la seconde partie de la trempe chimique.
- Loi d'Arrhénius : loi expérimentale qui permet de décrire l'évolution de k avec la température. On remarque que toutes les réactions ont une cinétique améliorée avec la température. [3] p 242

Remarques

On peut obtenir des résultats quantitatifs sur les facteurs présents dans k . Pour ceci, voir [2] p 593 et suivantes : on y développe la théorie d'Eyring, qui à partir de raisonnements de physique statistique fait apparaître l'enthalpie et l'entropie dans l'énergie d'activation.

Conclusion

- Pour améliorer la cinétique, on peut utiliser des catalyseurs.

Niveau CPGE

Prérequis

- Grandeurs (standard ou non) de réaction
- Réactions acido-basiques
- Solubilité

Bibliographie

- [1] Jean BOTTIN, Jean-Claude MALLETT et Roger FOURNIÉ. *Cours de chimie 2ème année*. Dunod, 1991.
- [2] Andy BURROWS et al. *Chimie 3*. de boeck, 2012.
- [3] Bernard DIU et al. *Thermodynamique*. Editions Hermann, 2007.
- [4] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC**. Dunod, 2014.
- [5] Bruno FOSSET et al. *Chimie physique expérimentale*. Hermann, 2006.
- [6] Johann JÉZÉQUEL et Hélène MONIN-SOYER. « Étude de l'équilibre entre NO_2 (g) et N_2O_4 (g) ». In : *Bulletin de l'union des physiciens* 879 (2005).
- [7] Tristan RIBEYRE. *Chimie PC*. de boeck, 2014.
- [8] John RUMBLE, David LIDE, Thomas BRUNO et al. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2019.

Introduction

Expérience

Équilibre entre NO_2 (g) et N_2O_4 (g) ([6])

- Préparer plusieurs bains, à 0°C , 25°C et 60°C
 - L'équilibre N_2O_4 (g) = 2NO_2 (g) a $\Delta_r H^\circ = 55.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 175.8\text{joule/mol/K}$ (données de [8]), donc $K^\circ(0^\circ\text{C}) = 0.04$, $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 0.31$ et $K^\circ(60^\circ\text{C}) = 3.3$.
 - On observe donc un changement de teinte normalement assez net entre le bain le plus froid et le plus chaud.
 - Voir [2] pour les résultats que l'on est censé avoir.
- Donner l'équation de la réaction au tableau
 - On a pu voir que la composition d'un système à l'équilibre dépend de paramètres extérieurs
 - Comment caractériser l'équilibre et l'évolution spontanée vers celui-ci?

1 Évolution vers l'équilibre

1.1 Description thermodynamique de la réaction

On commence par trouver les variables qui permettent de décrire correctement une réaction chimique.

- On considère un système fermé, siège d'une réaction chimique. On suppose l'évolution isotherme et isobare : on a $p = p_{\text{ext}}$ et $T = T_{\text{ext}}$;
- Application du premier et du second principe :

[4] p 13

$$dU = \delta W + \delta Q \leq -p dV + T dS$$

ainsi

$$dU + p dV - T dS = dU + p dV - T dS \leq 0$$

- L'évolution se fait donc spontanément de sorte que $dG \leq 0$.

Remarques

On peut toujours se ramener à des évolutions isothermes, car on peut toujours décomposer une réaction chimique en deux phases : réaction à T constante puis chauffage des espèces chimiques encore présentes, ou chauffage jusqu'à T_f puis réaction à T_f . On remarquera cependant que l'on n'a jamais effectué ce genre de raisonnement pour des réactions non totales, car il est compliqué d'inverser la relation $K^\circ(\xi_f) = f(T)$...

Transition : Maintenant que l'on sait quelle fonction d'état est adaptée pour étudier l'évolution du système, relier les quantités chimiques aux quantités thermodynamiques.

1.2 Description chimique de la réaction

- On note la réaction chimique sous la forme

$$\sum_i \nu_i A_i = 0.$$

Exemple : réaction d'intro.

- Rappeler la définition de l'avancement (variable de De Donder). On peut décrire le système avec seulement ξ et non pas tous les η_i . Si $\xi > 0$, on a évolution dans le sens direct; si $\xi < 0$, on a évolution dans le sens indirect.
- On cherche une fonction d'état adaptée à la description du système. Pour une évolution isotherme et isobare, on peut utiliser $G(T, P, n_i)$ car elle dépend de variables qui seront constantes. On peut écrire, en utilisant les grandeurs de réaction déjà vues,

[4] p 80

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i = V dp - S dT + \Delta_r G d\xi \quad \text{où} \quad \Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T}$$

soit pour une réaction isotherme isobare $dG = \Delta_r G d\xi$.

Transition : On a exprimé dG de deux façons différentes : l'une thermodynamique donne le sens d'évolution, tandis que l'autre chimique relie G aux réactifs et aux produits. Quelles informations peut-on tirer sur la réaction ?

1.3 Critère d'évolution et constante d'équilibre

- Évolution spontanée telle que $\Delta_r G d\xi \leq 0$. À l'équilibre, la réaction n'avance plus et $\Delta_r G d\xi = 0$.
- Tracé de la courbe de Gibbs au tableau : zone où $d\xi > 0$, zone où $d\xi < 0$, équilibre. Noter les produits à droite, les réactifs à gauche. Voir aussi [2] p 745.

[1] p 54

- On comprend bien que l'expression de $\Delta_r G$ en fonction des constituants du système est cruciale pour savoir, étant données les concentrations, dans quel sens celui-ci évolue.
- Expression du potentiel chimique μ_i en fonction de l'activité a_i . Rappeler les expressions des activités? [4] p 88
- En partant de $\Delta_r G = \sum_i \mu_i \nu_i$ (déjà vu en prérequis), utiliser la relation $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$ pour obtenir [4] p 88

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) \quad \text{où} \quad Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad \text{est le quotient de réaction.}$$

- Définition de la constante d'équilibre; remarquer qu'on retrouve l'expression de cette constante vue en première année! [4] p 89
- On a retrouvé l'expression de la constante d'équilibre : vérifions-la. Faire l'expérience.
- On peut donc réécrire le principe d'évolution en fonction de Q_r et K° . Faire le dessin de K° sur un axe des Q_r (voir [7] p 210).

Expérience

Mesure du pKa de l'acide acétique

- Préparer une solution à $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ d'acide acétique
- Mesurer le pH : remonter à K_a par la formule

$$K_a = \frac{x^2}{c^\circ(c_0 - x)} \quad \text{où} \quad x = 10^{-\text{pH}}.$$

- Ne pas hésiter à faire les incertitudes sur GumMC.

Transition : On cherche les paramètres qui influent sur la composition du système à l'équilibre. On peut écrire $Q_{r,\text{éq}} = \prod_i a_i^{\nu_i} K^\circ(T)$. On voit donc deux façons de modifier cette composition : faire varier T , ou faire varier certaines activités pour influencer sur les autres.

2 Composition du système à l'équilibre

2.1 Effet de la température

Expérience

Évolution du pKs de l'acide benzoïque en fonction de T ([5] p 106)

- Face au jury, prendre le point à température ambiante, avec le pipetage dans le filtre.
- Remonter à $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. On n'a pas vraiment de valeur tabulée, ce qui fait qu'il est difficile de comparer à quoi que ce soit d'autre que les données expérimentales présentes dans [5].
- Tracer $\ln(K^\circ)$ en fonction de $1/T$: on observe une droite. Essayons de comprendre pourquoi.
- On a $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, et $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$, donc si les grandeurs $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas trop de la température on s'attend bien à une droite : c'est l'approximation d'Ellingham.
- Remonter alors à $\Delta_r H_{\text{diss}}^\circ$ et $\Delta_r S_{\text{diss}}^\circ$
- En général, on peut écrire la relation de Van't Hoff. [4] p 90
- Expliquer pourquoi on avait éclaircissement à faible température.

2.2 Effet d'autres paramètres

Expérience

Effet de la pression sur l'équilibre $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ ([6])

- Compresser une seringue, montrer les deux phases : assombrissement car la densité volumique de particules augmente, puis éclaircissement lorsque l'équilibre a lieu.
- Montrer aussi des photos sur l'écran afin de comparer efficacement, ou la vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=L6GfhqoCz8Y> (minute 1 :27)

- Calculer le quotient réactionnel pour l'équilibre entre $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ et $\text{NO}_2(\text{g})$.
- On peut donc comprendre l'observation expérimentale : augmenter la pression revient à diminuer $x_{\text{NO}_2}^2 / x_{\text{N}_2\text{O}_4}$, et donc à rendre incolore le contenu.
- Insister sur le fait qu'on n'a pas changé la valeur de K° ! On a joué sur certains paramètres intensifs à l'équilibre, afin de changer la valeur d'autres paramètres intensifs leur étant liés.

[2] p 763

Conclusion

- De façon générale, la modification des paramètres intensifs qui décrivent le système à l'équilibre s'appelle le *déplacement d'équilibre*.
- Ouvrir sur la notion de variance et l'optimisation d'un procédé chimique : on peut calculer précisément le nombre de degrés de liberté sur lesquels jouer à l'équilibre.

Attention

Il faut prêter une attention particulière aux termes utilisés, et aux conditions d'application des théorèmes.

Remarques

Concernant la démonstration de l'évolution spontanée d'un système fermé dans lequel a lieu une réaction chimique : considérons une transformation isotherme et isobare infinitésimale de ce système, sous P_0 et T_0 .

- De façon générale, le premier principe pour un système recevant du travail chimique s'écrit

$$dU = \delta W + \delta W^\chi + \delta Q$$

où δW^χ est le travail chimique, s'écrivant $\delta W^\chi = \mu^{\text{ext}} dn$ ([3] p 63, avec les précisions apportées par la note de bas de page).

- On obtient les identités thermodynamiques en considérant une évolution réversible avec les mêmes états initial et final : on obtient $dS = \delta Q_{\text{rev}} / T$, d'où $dU = \delta W_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}}^\chi + \delta Q_{\text{rev}}$, où $\delta W_{\text{rev}}^\chi$ est le travail chimique réversible réalisé. Dans le cas d'une transformation réversible, on peut traduire le travail chimique reçu en terme de variables du système uniquement ([3] p 61 et p 64) : on a $\delta W_{\text{rev}}^\chi = \sum_i \mu_i dn_i$. Ainsi il vient

$$dU = -P dV + T dS + \sum_i \mu_i dn_i.$$

- On peut en fait comprendre le travail chimique reçu lors d'une évolution réversible comme un échange avec des réservoirs de particules externes : la réaction a lieu avec

ceux-ci et non pas à l'intérieur du système, ce qui rend bien la transformation réversible.

- On a donc $dG = dU + P_0 V - T_0 S = \delta W + \delta W^\lambda + \delta Q + P_0 dV - T_0 dS$. Or on a aussi $\delta W = -P_0 dV$, $\delta Q \leq T_0 dS$ et $\delta W^\lambda = \mu^{\text{ext}} dn = 0$ car on a un système fermé (et pour une transformation irréversible, on ne peut pas identifier ce travail à des quantités internes). On a donc

$$dG \leq 0.$$

- Or on a aussi $dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \Delta_r G d\xi$ ici. Pour finir, on en déduit

$$\Delta_r G d\xi \leq 0.$$

Niveau CPGE

Prérequis

- Réactions d'oxydoréduction
- Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH

Bibliographie

- [1] André DURUPHTY et al. *Hprépa Chimie 2ème année MP-MP* - PT-PT**. Hachette, 2004.
- [2] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI*. Dunod, 2016.
- [3] Société Chimique de FRANCE. *Données sur les principaux produits chimiques*. URL : <https://www.lelementarium.fr/>.
- [4] Jean-François Le MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. *La chimie expérimentale. Chimie générale*. Dunod, 2004.
- [5] Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER. *L'oxydoréduction, concepts et expériences*. ellipses, 1991.
- [6] Jean-Louis VIGNES. « Une vie de zinc ». In : *Bulletin de l'union des physiciens* 770 (1995).

Point sur le programme : la partie « Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH » contient l'attribution des différents domaines et l'obtention des pentes des frontières. On se focalise dans cette leçon sur la notion « Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH, limite thermodynamique du domaine d'inertie électrochimique de l'eau » qui demande de discuter de

- la stabilité des espèces dans l'eau (en fonction du pH, etc.),
- la prévision des médiamutations et dismutations,
- la superposition de diagrammes.

Introduction

- Cette leçon se focalisera sur la lecture et l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.
- Rappel : diagramme de prédominance avec E en ordonnée, pH en abscisse.

Transition : On commence par étudier un diagramme : que nous permet-il de dire sur le comportement d'une espèce en fonction du pH?

1 Stabilité des espèces

1.1 Dismutation, médiamutation

Expérience

Dismutation de l'iode en milieu basique ([5] p 128, expériences 2.2/6 et 2.2/7)

- Ne pas parler de I_3^- , mais être conscient de sa présence dans les diagrammes
 - Faire l'expérience, interpréter en traçant le diagramme sur ChimGéné.
 - Faire la seconde expérience et montrer que les résultats sont cohérents avec le diagramme.
-
- Faire l'expérience, et donner les réactions qui ont lieu.
 - Avant de tracer le diagramme, donner les nombres d'oxydation de I^- , I_2 et IO_3^- : prévoir la répartition des domaines. Ne pas justifier particulièrement la valeur des nombres d'oxydation.
 - Définition de médiamutation et dismutation. [2] p 944
 - On montre bien que deux domaines disjoints (IO_3^- et I^- dans le cas de la seconde expérience) ne peuvent pas coexister et qu'une réaction a lieu, formant I_2 ici.

Écran

Diagrammes E-pH de l'iode (sur ChimGéné).

Transition : On a vu le domaine de stabilité « intrinsèque » d'un élément. Mais dans un véritable milieu réactionnel se trouvent plusieurs espèces : pour prévoir les réactions qui ont lieu, on peut alors *superposer* les diagrammes.

1.2 Superposition de diagrammes**Écran**

Diagramme E-pH du fer, superposition avec l'iode (sur ChimGéné) et déroulement de l'expérience.

- Montrer le diagramme vide, attribuer les domaines à l'aide des nombres d'oxydation ([2] p 1025), puis donner le diagramme complet. On pourrait retrouver les pentes via la formule de Nernst.
- Superposer les diagrammes du fer et de l'iode, et réaliser l'expérience en indiquant bien dans quelle zone on se trouve à tout moment.

Expérience

Couples Fe^{III}/Fe^{II} et I_2/I^- ([5] p 126)

1. Mélanger Fe^{3+} et I^- : on forme Fe^{2+} et I_2
2. Ajouter du toluène et agiter : on fait passer I_2 dans le toluène qui prend une teinte violette
3. Ajout de NaOH dans la phase aqueuse : on forme $Fe(OH)_2(s)$
4. Agitation : on forme $Fe(OH)_3(s)$.

Transition : Ce phénomène est présent de façon très générale car nous sommes entourés d'une espèce qui agit en oxydant ou en réducteur : l'eau.

1.3 Quelques aspects du phénomène de corrosion

Écran

Superposer les diagrammes du fer et de l'eau sur ChimGéné (avec concentration de travail $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pour la limite de corrosion)

- Corrosion : oxydation par l'eau ou le dioxygène. Domaines de corrosion (les ions se dispersent), passivation (le solide isolant protège) et immunité.
- Oxydation par l'eau : forme $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ de couleur verte, mais oxydation par O_2 : forme $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, qui est de couleur rouille.

[1] p 218

Transition : Utilisons ces diagrammes pour réaliser du contrôle de qualité : on va pouvoir concevoir des réactions de dosage.

2 Application en laboratoire : le dosage de Winkler

2.1 Principe et justification

- Le dioxygène dissous dans l'eau est une mesure de la qualité de celle-ci. En grande quantité, l'eau a meilleur goût et contient moins de microorganismes. Voir [3] article « eau ».
- Difficulté du dosage : on ne peut pas faire le dosage à l'air libre car on aura dissolution de O_2 aqueux et cela faussera les résultats. Il faut donc « transformer » le dioxygène en solution en une autre espèce que l'on pourra doser.
- Donner les équations, tout en montrant le trajet suivi sur le diagramme potentiel-pH.

Écran

Superposition des diagrammes potentiel-pH de l'eau, du manganèse et de l'iode.

2.2 Mise en uvre

Expérience

Dosage du dioxygène dans l'eau du robinet par la méthode de Winkler ([4] p 77)

— Principe :

1. Oxydation du manganèse en milieu basique : $O_2(aq) + 2H_2O(l) + 4Mn(OH)_2(s) = 4Mn(OH)_3(s)$
2. Passage en milieu acide : $Mn(OH)_3$ et $Mn(OH)_2$ donnent Mn^{3+} et Mn^{2+}
3. Réduction des ions Mn^{3+} en Mn^{2+} par I^- en excès
4. Dosage du I_2 ainsi formé par $S_2O_3^{2-}$: on a $n_{O_2(aq)} = 4n_{S_2O_3^{2-}}$ et même $[O_2(aq)] = 2[I_2(aq)]$

- Face au jury, réaliser l'acidification et le dosage. On peut montrer par exemple le brunissement dans un bécher à côté.
- On peut facilement obtenir une valeur de O_2 dissous un peu élevée. L'eau du robinet est probablement de bonne voire très bonne qualité, mais cette valeur est notamment du au dioxygène de l'air s'étant dissous dans la solution.
- On ne peut pas avoir oxydation de I_2 par O_2 en IO_3^- pour deux raisons : on est en milieu acide, et il y a blocage cinétique.
- Il n'est pas clair que l'on forme réellement $Mn(OH)_3$ en milieu basique; il peut s'agir de $MnO(OH)_2$, voir https://en.wikipedia.org/wiki/Winkler_test_for_dissolved_oxygen.

Transition : Autre application dans l'industrie : séparer les constituants des minerais afin d'obtenir des métaux.

3 Application industrielle : hydrométallurgie du zinc

— But : séparer le zinc des autres éléments, et réduire l'oxyde de zinc afin d'obtenir le métal. Le procédé s'appelle hydrométallurgie car il est réalisé en solution aqueuse. Il concerne 90 % de la production mondiale de zinc. [6]

— On part de minerai de zinc grillé, contenant de l'oxyde de zinc ZnO et de nombreux autres oxydes. [1] p 211

— Quatre étapes :

1. Dissolution acide (lixiviation) : attaque en milieu acide par $ZnO(s) + H_3O^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 3H_2O(l)$. On a alors une solution de nombreux ions métalliques. La consommation des ions oxonium augmente le pH.
2. Précipitation des ions fer : les minerais étant riches en fer, on se débarrasse spécialement des ions fer formés. Pour ce faire on oxyde les Fe^{2+} en Fe^{3+} puis on augmente le pH jusqu'à 5 : les ions Fe^{3+} précipitent mais pas les ions Zn^{2+} ([6] p 102).
3. Purification (céméntation) : on ajoute du zinc solide dans la solution et celui-ci réduit Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ([1] p 212). On peut ensuite éliminer les dépôts et les traiter.
4. On a des ions Zn^{2+} presque purs : il reste seulement Mn^{2+} car le manganèse est plus réducteur que le zinc. Il faut trouver un moyen de faire la réaction d'oxydoréduction « à l'envers » pour reformer Zn...

Écran

Schéma du procédé suivi, et concentrations en sortie de la lixiviation ([1] p 211).

Conclusion

- Résumé des points importants : les zones disjointes des diagrammes réagissent, et la connaissance des diagrammes permet donc d'élaborer des procédés complexes.
- Ouverture sur la cinétique et l'électrolyse nécessaire pour terminer l'hydrométallurgie du zinc.

Niveau CPGE**Prérequis**

- Toute la thermochimie
- Cinétique chimique (loi d'Arrhénius)
- Cinétique électrochimique
- Solubilité

Message Pour l'optimisation d'un procédé chimique, on doit résoudre deux types de contraintes : les contraintes thermodynamiques et les contraintes cinétiques.

Bibliographie

- [1] Jean BOTTIN, Jean-Claude MALLET et Roger FOURNIÉ. *Cours de chimie 2ème année*. Dunod, 1991.
- [2] André DURUPHTY et al. *Hprépa Chimie 2ème année PC-PC**. Hachette, 2004.
- [3] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC**. Dunod, 2014.
- [4] Bruno FOSSET et al. *Chimie physique expérimentale*. Hermann, 2006.
- [5] Société Chimique de FRANCE. *Données sur les principaux produits chimiques*. URL : <https://www.lelementarium.fr/>.
- [6] Johann JÉZÉQUEL et Hélène MONIN-SOYER. « Étude de l'équilibre entre NO₂ (g) et N₂O₄ (g) ». In : *Bulletin de l'union des physiciens* 879 (2005).
- [7] Jacques MESPLÈDE et Jérôme RANDON. *100 manipulations de chimie générale et analytique*. Bréal, 2004.

Introduction

- On se place dans la peau d'un industriel qui souhaite réaliser la synthèse d'un composé, l'ammoniac
- Pour optimiser le procédé, on peut jouer sur la pureté des réactifs en entrée, les traitements à la sortie... Mais le travail du chimiste va surtout être sur ce qui se passe dans le réacteur! [1] p 288
- Donner déjà la réaction de synthèse de l'ammoniac et un peu de background historique : c'est un des procédés les plus importants du XXème siècle car il a permis de transformer l'azote atmosphérique en engrais et a lancé l'agriculture industrielle. Aujourd'hui 2 milliards de personnes sont nourries grâce à son existence! Deux prix Nobel, en 1918 et 1931.
- On va chercher à comprendre comment ce procédé fonctionne et les choix qu'il a faits.
- On pourrait chercher à maximiser l'avancement en mettant un réactif en large excès, mais on se retrouverait avec un produit très dilué, difficile à séparer. Plus adapté : maximiser la fraction molaire ou le rendement, et il va donc falloir plus réfléchir à comment atteindre cette maximisation. [3] p 114

Transition : Commençons par décrire l'équilibre et les paramètres qui le fixent.

1 Équilibre chimique et variance

1.1 Caractérisation de l'équilibre

- Équilibre chimique : entièrement décrit par la donnée de tous les paramètres intensifs.
- Définition de la variance, version nouveau programme : nombre maximal de paramètres *intensifs* que l'on peut fixer sans remettre en cause l'existence d'un équilibre. [3] p 115
- Calcul avec le nombre de paramètres et le nombre de relations. La loi d'action de masses donne une relation $K^\circ(T)$.
- Exemple de calcul : synthèse de l'ammoniac, équation de formation et variance $\nu = 3$. Commenter sur la possibilité d'utiliser les pressions partielles ou les fractions molaires. [3] p 115
- Évolution vers l'équilibre : rappeler la formule donnant $\Delta_r G$ en fonction de K° et Q_r . Sens de l'évolution pour $Q_r > K^\circ(T)$ et pour $Q_r < K^\circ(T)$. [3] p 119

Transition : On sait combien de paramètres on peut fixer pour atteindre l'équilibre. Si on modifie un paramètre, on évoluera donc vers un nouvel état d'équilibre : que va-t-il se passer?

1.2 Déplacement et rupture

- Calcul de Q_r pour l'ammoniac : si on veut jouer sur les fractions molaires à l'équilibre, on peut fixer certains paramètres de Q_r , ou modifier T .
- Définition de déplacement d'équilibre : même système physico-chimique après la variation d'une grandeur intensive. On verra dans la section d'après comment modifier en pratique ces valeurs. [2] p 139
- Exemple d'équilibre à faible variance pour lequel on ne peut pas fixer trop de paramètres : on n'a plus d'équilibre une fois la réaction terminée. [3] p 118
- Définition de rupture d'équilibre. Ce n'est possible que lorsqu'on a une faible variance. [2] p 139

Transition : Pour jouer sur la fraction molaire en ammoniac à l'équilibre, on a vu qu'on pouvait jouer sur Q_r et $K^\circ(T)$. Comment les modifier en pratique?

2 Optimisation thermodynamique

2.1 Modification du quotient réactionnel

Expérience

Équilibre entre NO_2 et N_2O_4 ([6])

- Réaliser une variation de volume à température constante, donc de pression.
- Réaliser l'expérience sous hotte avec une feuille blanche pour montrer le changement de couleur.
- Si on n'a pas le temps de faire l'expérience : <https://www.youtube.com/watch?v=L6GfhqoCz8Y>.

Attention

Lors de cette expérience, on observe deux phénomènes :

- Lors de la compression rapide, on ne permet pas à l'équilibre de s'établir. Ainsi, à la fin de cette compression, le gaz sera plus foncé : il y aura plus de molécules dans un volume plus réduit.
- Une fois l'équilibre atteint, on aura formé N_2O_4 , et le gaz dans la seringue sera incolore. Il est donc critique de prendre son temps pour bien commenter ce qui se passe, sans quoi on

pourrait interpréter à l'envers le résultat!

- Calcul de Q_r , montrer pourquoi augmenter la pression fait changer les quantités de matière.
- Modification de la pression dans le cas de l'ammoniac : calcul du quotient réactionnel, montrer que changer la pression permet de faire varier le rapport des quantités de matière à l'équilibre. [2] p 152
- Pour généraliser tout ça, principe de Le Chatelier pour les pressions. [2] p 151
- Modification des quantités de matière de constituants en entrée : cas de l'ammoniac à nouveau (à sauter si manque de temps). [3] p 123
- Préciser qu'on peut aussi imaginer un montage qui évacue les produits au fur et à mesure de leur formation.

2.2 Modification de la constante d'équilibre

Expérience

Détermination de l'évolution du K_s de l'acide benzoïque avec la température ([4] p 106)

- Prendre plusieurs points en bain thermostaté en préparation
 - Prendre seulement 1 point face au jury, par dosage colorimétrique.
 - Montrer que $\log(K^\circ)$ est linéaire avec la température, remonter à $\Delta_r H^\circ$.
 - Seule expérience vraiment quantitative de la leçon : ne pas hésiter à faire les incertitudes.
 - Commenter sur le fait qu'on utilise de l'eau chaude pour le thé ou le café : ça se dissout mieux.
- La constante K° ne dépend que de la température!
 - On retrouve la loi de Van't Hoff admise [2] p 149
 - Principe de modération : cas des réactions exothermiques (ammoniac), endothermiques, athermiques (estérifications)
 - Pour l'ammoniac : températures faibles (voir la droite $\Delta_r G^\circ(T)$). Donner la température d'inversion : $T_{\text{inv}} = 191^\circ\text{C}$. [1] p 289

Transition : En pratique, le procédé Haber-Bosch a lieu aux alentours de 400°C : pourquoi?

3 Optimisation cinétique

3.1 Influence de la température

Expérience

Dismutation des ions thiosulfate en milieu acide ([7] p 194)

- Mesurer le temps de réaction pour $T = 60^\circ\text{C}$ (temps de réaction estimé : 18 s). Utiliser un bécher, une plaque chauffante et un thermocouple.
 - Montrer le reste de la courbe effectué en préparation.
 - En déduire la loi d'Arrhénius (déjà vue), puis une fois la loi donnée remonter à l'énergie d'activation.
- Rappel de la loi d'Arrhénius $k \propto \exp(-E_a/k_B T)$
 - Exemple de l'ammoniac : choix de température 400°C pour des raisons cinétiques, malgré la perte d'optimisation thermodynamique. Pour compenser cette perte, on augmente la pression. [3] p 126

Écran

Graphique de la fraction en ammoniac en fonction de T pour différents p .

3.2 Ajout d'un catalyseur

- Pour l'ammoniac : plaque de fer sur laquelle les atomes s'accrochent, séparant les édifices moléculaires et augmentant leur réactivité.
- Pour avoir une idée de la composition : [5], article « ammoniac ».

[1] p 294

Transition : Autres facteurs pouvant jouer lors d'autres types de réactions.

3.3 Rôle du métal en électrolyse

Cette partie est facultative car elle sautera probablement par manque de temps. De plus, elle ne s'inscrit pas très bien dans le fil rouge de synthèse de l'ammoniac.

- Synthèse de l'eau de Javel : à partir de la courbe intensité-potentiel, montrer qu'une surtension est importante et que l'on ne doit pas appliquer une différence de potentiel trop grande.

Écran

Courbe intensité-potentiel pour l'électrosynthèse de l'eau de Javel

Conclusion

- Revenir sur les différentes optimisations possibles : notamment il faut parfois faire des compromis.
- L'optimisation a payé : montrer le graphique du pourcentage d'ammoniac produit à partir du procédé Haber-Bosch.
- Parler d'optimisation en chimie organique : sélectivité, Dean-Stark (en monter un sur la paillasse?)... La sélectivité fonctionne aussi pour le choix des surtensions en électrochimie.

Écran

Chiffres de production de l'ammoniac : ce procédé optimisé est très efficace! Voir [elementarium-ammoniac]

Niveau CPGE

Prérequis

- Réactions d'oxydoréduction
- Diagrammes E-pH
- Courbes courant-potentiel
- Électrolyse (rendement faradique)

Bibliographie

- [1] Andy BURROWS et al. *Chimie 3. de boeck*, 2012.
- [2] Danielle CACHAU-HEREILLAT. *Des expériences de la famille Réd-Ox. de boeck*, 2007.
- [3] André DURUPHTY et al. *Hprépa Chimie 2ème année MP-MP* - PT-PT**. Hachette, 2004.
- [4] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC**. Dunod, 2014.
- [5] Pierre GRÉCIAS et Vincent TEJEDOR. *Méthodes & Annales - Chimie MP-MP* - PT-PT**. Tec & Doc, 2009.
- [6] Jacques MESPLÈDE et Jérôme RANDON. *100 manipulations de chimie générale et analytique*. Bréal, 2004.
- [7] Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER. *L'oxydoréduction, concepts et expériences*. ellipses, 1991.

Introduction

- Enjeu industriel majeur : plus de 20 % de la production de fer sert actuellement à remplacer du fer ayant rouillé ([1] p 798). Coût de plusieurs dizaines de milliards d'euros par an à l'échelle mondiale ([4] p 336).
- On va donc naturellement utiliser la chimie pour comprendre le phénomène et trouver des moyens de s'en protéger.

1 Phénomène de corrosion

1.1 Définitions

- Définition de la corrosion humide d'un métal : ensemble des phénomènes par lesquels un métal tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs en solution. [3] p 215
- De façon générale : on a toujours une anode et une cathode. Le métal se faisant oxyder est l'anode.
- Corrosion uniforme : les zones anodiques et cathodiques se déplacent à la surface du métal, celle-ci est « rongée » uniformément. [7] p 271
- Corrosion différentielle : certaines parties de la surface sont protégées et constituent des zones cathodiques où l'oxydation n'a pas lieu.
- On va commencer par étudier la corrosion uniforme, afin de développer les outils qui permettent d'étudier la corrosion de manière générale.

Transition : Afin d'étudier la corrosion d'un métal, il va falloir étudier l'oxydoréduction. Deux aspects sont importants : l'étude thermodynamique à travers les diagrammes E-pH, et l'étude cinétique à travers les courbes courant-potentiel.

1.2 Corrosion uniforme : étude thermodynamique

Expérience

Corrosion du fer en milieu acide ([6] p 172)

- Montrer le chapelet de bulles
- Même clou en milieu basique, montrer que le chapelet de bulle n'est plus présent?
- Cela permettrait d'amener les domaines de corrosion, passivation et immunité.

- Afin d'étudier les réactions d'oxydoréduction en milieux aqueux, on doit tracer des diagrammes potentiel-pH. Convention de tracé : $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, limite de corrosion.
- Montrer les zones qui ont été mises en évidence lors de l'expérience : corrosion dans le domaine acide, formation d'un oxyde dans le domaine basique. Donner les équations de réaction.
- Définitions des domaines de corrosion, passivation, immunité. Montrer ces domaines dans le cas du fer (attention à bien préciser la concentration de tracé). Voir aussi [5] p 233. [4] p 338
- Leur définition est indépendante du diagramme de stabilité de l'eau! Cependant, en superposant le diagramme de stabilité de l'eau, on peut voir les réactions qui auront lieu ou non.
- Exemple de passivation : le vert-de-gris (oxyde de cuivre) sur le toit de l'Opéra Garnier.
- Important : il n'y a pas de mouvement d'électrons dans le métal, tous les échanges se font à la surface.

Transition : Montrer le diagramme E-pH du zinc : on devrait avoir corrosion. Cependant, ce n'est pas le cas, car il y a un blocage cinétique.

1.3 Corrosion uniforme : étude cinétique

- Courbes i-E pour le fer et le zinc dans l'eau. Potentiel mixte, courant de corrosion. Voir aussi [5] p 233. [4] p 339
- Importance de la cinétique : le plomb pourrait être corrodé mais la surtension de l'eau sur celui-ci est trop importante. [3] p 203

Transition : En pratique, on n'a pas souvent de la corrosion uniforme : on a plutôt des inhomogénéités qui donnent naissance à des courants, et qui provoquent de la corrosion en des endroits précis.

2 Différents types de corrosion différentielle

2.1 Définition

Expérience

Zones d'écrouissage d'un clou ([7] p 290 ou [2] p 156)

- Identifier les zones bleues avec la formation de Fe^{2+} et les zones roses avec la formation d'ions HO^- (par les deux couples de l'eau en milieu basique).
- Relier cela à l'oxydation du fer et à la réduction du dioxygène.
- Une explication quantitative de ce qu'il se passe peut aussi être trouvée dans [3] p 218. Ici, les zones où l'oxydation a lieu sont les zones qui ont été mécaniquement « malmenées » lors de la fabrication du clou : cela les a déstructurées cristallographiquement et a réduit la couche d'oxyde passivant qui les protégeait.
- On n'a plus d'attaque uniforme : l'oxydation du fer et la réduction du dioxygène ont lieu simultanément, mais dans des zones différentes. Ainsi les inhomogénéités donnent naissance à un nouveau type de corrosion, la *corrosion différentielle*. Ici, ces inhomogénéités sont dues à la structure du clou ; on va ensuite voir des cas où elles apparaissent de façon plus systématique.
- On a désormais une réaction *électrochimique* : on n'a pas de transfert direct des électrons du réducteur vers l'oxydant. [3] p 219
- C'est d'ailleurs pour ça que l'eau de mer aggrave la corrosion : elle est plus conductrice car elle contient plus d'ions. Ici on a créé une « eau de mer artificielle » en ajoutant NaCl. [5] p 233
- On va donc considérer des *micropiles* locales.

Remarques

On a désormais affaire à des micropiles : il n'y a plus de potentiel mixte mais des fém, et le courant se déplace de façon macroscopique.

2.2 Corrosion galvanique

- Deux métaux différents mis en contact.
- Exemple de la Statue de la Liberté : Fe et Cu. Oxydation de l'armature en fer et réduction du dioxygène sur le cuivre. Solution : remplacer l'armature par de l'acier inoxydable, ce qui n'a pas été sans causer d'autres problèmes... [4] p 341
- Message : de deux métaux mis en contact, c'est le plus réducteur qui se corrode.

Transition : En général, la corrosion a lieu entre un métal et du dioxygène. On a étudié l'effet d'inhomogénéités de métal : on passe maintenant à effet d'inhomogénéités en dioxygène.

2.3 Corrosion par aération différentielle**Expérience**

Mise en évidence de l'aération différentielle en plaçant un clou dans un tube à essais ([7] p 291)

- Réutiliser la préparation d'agar-agar déjà fabriquée.
- Prévoir une diapositive avec un schéma qui explique intégralement le transfert d'électrons et les réactions de la micropile.
- Électrodes identiques mais concentrations en O_2 différentes.
- Le dioxygène se dissout en haut du tube à essai. La région cathodique est celle où la concentration en dioxygène dissous est la plus forte, la zone anodique celle où cette concentration est la plus faible. La réaction qui se produit tend à faire disparaître cette différence.

- La corrosion par aération différentielle est complexe à détecter et à éviter car ce sont les zones les moins aérées qui sont les plus touchées!
- De façon générale, ce sont toutes les inhomogénéités qui vont amener des phénomènes de corrosion : gradients de températures, différences de surface... [3] p 220
- Dans les bateaux, ce sont les zones les plus profondes qui sont donc touchées par ce type de corrosion! [5] p 243

Remarques

On peut comprendre l'aération différentielle de deux façons différentes :

Comme une pile de concentration La concentration en O_2 est liée au potentiel : une plus grande concentration augmente le potentiel. La réaction aura tendance à égaliser les potentiels entre le haut et la bas du tube, et va donc consommer O_2 en haut et Fe en bas.

Comme une différence de passivation La zone la plus pauvre en oxygène aura un pH plus faible et la passivation du fer sera donc moins efficace. Elle sera donc le lieu de l'oxydation du fer.

Transition : Maintenant qu'on sait comment fonctionne la corrosion, on peut chercher à s'en affranchir.

3 Protection contre la corrosion

3.1 Par revêtement

- Idée la plus simple : protéger le métal risquant de se faire oxyder par un revêtement qui ne s'oxyde pas. Exemple du téflon pour protéger la Statue de la Liberté ([4] p 341, en notant que ce n'est plus vraiment de la corrosion humide).
- Ce n'est pas toujours possible, par contre on peut recouvrir d'un autre métal qui se passivera. Attention cependant aux défauts du revêtement si le métal n'est pas assez réducteur ([3] p 221)
- Le zinc est très utile car il forme de l'hydrocarbonate de zinc. Environ 40 % de la production française de zinc sert à protéger contre la corrosion! [3] p 221
- On a réalisé à partir du milieu du XIX^{ème} siècle ce dépôt en plongeant le fer dans du zinc fondu. Méthode plus simple et réalisable en laboratoire : électrozingage (ici présenté sur de l'aluminium??). Expliquer à l'aide d'une courbe i-E.

Expérience

Électrolyse d'une solution de sulfate de zinc ([2] p 232)

- Ne faire tourner l'électrolyse que 15 minutes
- Attention au sens des électrodes!
- Ici la concentration en zinc n'est pas constante dans la solution, contrairement à l'exemple que donne [3].

Remarques

Concernant la protection de corrosion du fer par le zinc :

- Dans l'air, le zinc forme une couche d'hydrocarbonate de zinc qui le protège de la corrosion.
- Dans l'eau (de mer par exemple), le revêtement en zinc s'oxyde en Zn^{2+} , mais cette réaction se produit conjointement avec la réduction de l'eau, qui forme des ions HO^- . On

a ainsi *précipitation* des ions zinc en $\text{Zn}(\text{OH})_2$, qui se redépose sur le revêtement.

Transition : Ce n'est pas toujours possible, par exemple pour les bateaux... Il faut trouver une façon plus simple de protéger. On met en uvre le caractère électrochimique de la réaction.

3.2 Par anode sacrificielle

- Pour protéger le fer, on constitue un circuit électrique dans lequel il joue le rôle de cathode en le reliant à un métal plus réducteur, comme le zinc. Il reçoit alors un courant d'électrons : le dioxygène est réduit à son contact sans que lui-même ne s'oxyde. En effet c'est le métal plus réducteur qui s'oxyde (mais qui est bien plus facile à remplacer).
- On ne fait pas l'expérience, mais on montre la courbe i - E qui permet d'expliquer le fonctionnement de la protection.

[3] p 222

Écran

Schémas de protection de cuves et de bateaux.

Conclusion

- La corrosion est un phénomène électrochimique qui naît très généralement lorsqu'il existe des gradients dans le système.
- On peut utiliser la connaissance des réactions d'oxydoréduction pour la contrôler, mais on ne peut pas vraiment l'éviter.
- Ouvrir sur d'autres méthodes de protection, comme l'utilisation d'un générateur qui force-rait le sens du courant : c'est équivalent à deux piles montées en opposition ([3] p 222), ou l'anodisation dans le cas de l'aluminium (obtention d'une couche passivante d'alumine).

Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Niveau CPGE (MP)

Prérequis

- Réactions d'oxydoréduction
- Potentiels de Nernst
- Courbes courant-potentiel
- Thermochimie

Bibliographie

- [1] Michel BROUSSELY. « Les accumulateurs lithium-ion ». In : *L'Actualité Chimique* 356-357 (2011), p. 135-136.
- [2] Danielle CACHAU-HEREILLAT. *Des expériences de la famille Réd-Ox.* de boeck, 2007.
- [3] Didier DEVILLIERS et Éric MAHÉ. « Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques. » In : *L'Actualité Chimique* 262 (2003), p. 31-40.
- [4] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un MP-PT.* Dunod, 2014.
- [5] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC*.* Dunod, 2014.
- [6] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI.* Dunod, 2016.
- [7] Tristan RIBEYRE. *Chimie PC.* de boeck, 2014.

Introduction

- On développe des technologies produisant de l'électricité de façon renouvelable, mais ces nouveaux modes de production sont limités par leur intermittence : la production n'est pas constante.
- Le stockage d'énergie électrique par électrochimie va donc jouer un rôle prépondérant dans le futur : quels sont les outils qu'apporte la chimie pour gérer ce genre de question ?
- Exemples des batteries de téléphone, de voiture (nom plus adapté : accumulateurs). Dispositifs que l'on peut décharger et recharger!

1 Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : les piles

1.1 Principe d'une pile

- Présentation de la pile Daniell : échelle de potentiel qui garantit que la réaction est thermodynamiquement favorisée, écriture symbolique, anode et cathode. Faire un beau schéma électrique.

[6] p 946

Expérience

Force électromotrice de la pile Daniell ([2] p 217)

- Mettre une ou deux gouttes d'acide sulfurique dans chaque compartiment pour éviter la formation d'hydroxydes
- Mesurer la tension en circuit ouvert, comparer à la fém.

Transition : Développons une théorie qui va nous permettre de comparer cette valeur mesurée à une valeur obtenue par le calcul.

1.2 Aspects thermodynamiques

- Le calcul présenté ici est développé entièrement afin d'être rigoureux, on pourra voir [5] p 298 pour plus de détails.
- Lien entre $\Delta_r G$ et $W_{\text{élec}}$:
 - Pour une transformation isobare on a $dG = -SdT + Vdp + \Delta_r G d\xi = \Delta_r G d\xi$.
 - Par le premier principe, on obtient

$$\begin{aligned} dG &= -pdV + \delta Q + \delta W_{\text{élec}} - TdS + pdV \\ &= \delta W_{\text{élec}} - T\delta S_c \\ &= edq - T\delta S_c. \end{aligned}$$

- Ainsi $\Delta_r G d\xi < edq = -n\mathcal{F}e d\xi$ et pour une évolution réversible (à courant nul) :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e.$$

- À l'équilibre $e = 0$ et la pile ne débite plus : elle possède donc une capacité. Définition de la capacité, calcul pour la pile Daniell : $Q = 2\xi\mathcal{F}$. La donner en A·h. [6] p 953
- De plus on obtient $-RT \ln(K^\circ) = -n\mathcal{F}e^\circ$: on retrouve ce qu'on avait en écrivant l'égalité des deux potentiels obtenus par la formule de Nernst.

Remarques

L'égalité $\delta W = edq$ n'est pas évidente. Pour la prouver, on doit considérer le système **fermé** constitué par les électrodes, les solutions, le pont salin et la charge dq qui

- est absorbée à la cathode entre ξ et $\xi + d\xi$
- est émise à l'anode entre ξ et $\xi + d\xi$.

Ainsi, entre ξ et $\xi + d\xi$, on fait passer dq de la cathode à l'anode et la variation d'énergie potentielle est $dE_p = dq(E_- - E_+) = -edq = -\delta W_{\text{élec}}$.

1.3 Aspects cinétiques

- Tracer l'allure des courbes courant-potential pour la pile Daniell au tableau, et donner la fém pour un courant demandé : elle est bien plus petite que la fém à vide. On peut avoir en plus des surtensions. [5] p 323
- On peut aussi avoir une résistance interne. L'équation bilan est

$$\Delta U = \underbrace{(E_+ - E_-)}_{\text{thermodynamique}} - \underbrace{(\eta_a(i) - \eta_c(i))}_{\text{cinétique}} - \underbrace{ri}_{\text{ohmique}}.$$

[3] p 33

Expérience

Détermination de la résistance interne de la pile Daniell ([2] page 217).

- Les points peuvent beaucoup bouger en 4 heures : ne pas hésiter à en prendre 3 ou 4 face au jury s'ils ne tombent pas bien sur la droite.
- Pour limiter la chute ohmique, on peut augmenter la concentration des solutions.

Remarques

On peut linéariser le terme $\eta_a(i) - \eta_c(i)$ autour de 0 : on obtient une contribution de la forme $A+Bi$. On a donc une « résistance équivalente », que l'on appelle « résistance de polarisation ».

Transition : On a vu les contraintes sur les réactions spontanées ayant lieu dans des piles. Si on impose maintenant une tension au système, on va pouvoir forcer des réactions non spontanées...

2 Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : les électrolyseurs

On doit aller vite sur cette partie afin de laisser un maximum de temps aux accumulateurs. En effet, convertir l'énergie électrique en énergie chimique n'a aucun intérêt si on ne peut pas réobtenir de l'énergie électrique plus tard...

2.1 Principe de l'électrolyseur

- Approche avec une courbe courant-potentiel, application à l'électrolyse de l'eau. Faire l'expérience. [5] p 323
- Faire le schéma électrique : convention récepteur, la cathode est le pôle -, et on met la résistance interne r en série. C'est ce qui justifie le signe opposé pour ri .
- Tension à appliquer : on suit le même raisonnement que précédemment. On part de la tension seuil thermodynamique $E_+ - E_-$, on ajoute les surtensions et la contribution de la résistance interne.
- On obtient

$$\Delta U = \underbrace{(E_+ - E_-)}_{\text{thermodynamique}} - \underbrace{(\eta_a(i) - \eta_c(i))}_{\text{cinétique}} + \underbrace{ri}_{\text{ohmique}} .$$

- La production de dihydrogène est nécessaire pour les piles à combustible. [3] p 33

[3] p 38

Écran

Courbes courant-potentiel pour des électrolyseurs.

Expérience

Électrolyse d'une solution de sulfate de sodium : le « papillon bleu » ([2] page 176).

2.2 Applications industrielles

- Électroraffinage du cuivre : on purifie le cuivre en réalisant l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique avec une électrode en cuivre impur et une autre électrode, choisie de telle sorte que seul le cuivre puisse se déposer dessus. [3] p 38
- Synthèse du dichlore (ou de l'eau de Javel) : on s'attend à réaliser l'électrolyse de l'eau, mais les surtensions sont telles qu'on réalise plutôt l'oxydation des ions Cl^- . À l'anode, on a production de dichlore et d'un peu de dioxygène; à la cathode on a production de dihydrogène (qui constitue un mélange explosif avec le dichlore) ou d'un amalgame sodium/mercure selon le procédé choisi. [5] p 330

Écran

Courbes courant-potentiel correspondant aux applications industrielles.

Transition : Problème de la pile Daniell : on ne peut pas la recharger car on ferait l'électrolyse de l'eau (TODO : vérifier sur une courbe i-E). Pour avoir des systèmes qui permettent de convertir alternativement en énergie électrique et chimique, il faut choisir des couples particuliers.

3 Conversion réciproque : les accumulateurs

Pour toute cette partie, voir [4] p 269 et [1].

- Objectifs d'un bon générateur d'électricité :
 - Grande puissance (et grande capacité). On recherche donc une grande f_{em} : on veut des matériaux très réducteurs. Or l'eau a un domaine d'inertie électrochimique assez réduit (1.23 V environ), ce qui amène à considérer des solvants non aqueux ([3] p 37).
 - Bonne densité d'énergie massique (ou volumique) : on veut des matériaux légers. Ce n'est pas la force de l'accumulateur au plomb, qui est particulièrement lourd.
- On regarde dans la classification périodique : le lithium est un bon candidat car il est très réducteur et léger. Cependant, il faut pouvoir faire fonctionner la réaction en pile et en électrolyse : ici l'électrolyse pose problème car le lithium forme des dendrites qui déclenchent des courts-circuits.
- Solution : accumulateur lithium-ion, présent dans toutes les batteries de téléphone. [3] p 37
- Pour aller plus loin : sodium-ion, pas encore tout à fait au point (fonctionnent à haute température, rayon ionique de Na grand par rapport à Li).

Écran

Fonctionnement de l'accumulateur lithium-ion.

Conclusion

- Enjeu industriel et commercial énorme : nombreuses recherches sur les accumulateurs, notamment Na-ion.

Remarques

- Voir [7] chapitre 7 (notamment page 333) pour de belles courbes et de bons schémas explicatifs.
- Cette leçon est l'occasion de bien faire le lien avec la physique : il faut faire proprement

des schémas électriques, avec les bonnes conventions de sens de i et de pôles + et -.

Niveau CPGE

Prérequis

- Constante d'équilibre
- Enthalpie standard de réaction
- Loi de Van't Hoff
- pH

Bibliographie

- [1] *autres précipitations (cas des anions)*. URL : <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/precipitations-chimiques/autres-precipitations-cas-des-anions>.
- [2] Jean BOTTIN et Jean-Claude MALLET. *Cours de chimie Tome 1*. Dunod, 1988.
- [3] Andy BURROWS et al. *Chimie 3*. de boeck, 2012.
- [4] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un MPSI-PTSI*. Dunod, 2016.
- [5] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC**. Dunod, 2014.
- [6] Bruno FOSSET et al. *Chimie physique expérimentale*. Hermann, 2006.
- [7] Pierre GRÉCIAS et Stéphane RÉDOGLIA. *Compétences prépas - Chimie MPSI-PTSI*. Tec & Doc, 2013.
- [8] Jean-François Le MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. *La chimie expérimentale. Chimie générale*. Dunod, 2004.
- [9] Jacques MESPLÈDE et Jérôme RANDON. *100 manipulations de chimie générale et analytique*. Bréal, 2004.
- [10] *précipitation des métaux*. URL : <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/precipitations-chimiques/precipitation-des-metaux>.
- [11] John RUMBLE, David LIDE, Thomas BRUNO et al. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2019.

Introduction

Expérience

Expérience déclenchante : dissoudre NaCl dans l'eau, montrer la limite de solubilité.

- Prévoir un bécher témoin de solution saturée agité pendant longtemps (pour montrer qu'on n'a pas affaire à une dissolution lente)
- Aux grandes concentrations, il faut avoir conscience que les activités ne sont plus égales aux concentrations; Voir [2] p 129.

- On voit que la dissolution d'un solide est complexe : il y a une limite à ce que l'on peut dissoudre
- Coquilles d'animaux marins et coraux : ce sont des solides dans l'eau, ils doivent donc être soumis aux réactions de dissolution.
- Matériau principal : CaCO_3 , que l'on va donc étudier au cours de cette leçon.

Écran

Coquilles et coraux en calcaire.

1 Équilibre de solubilité

1.1 Équilibre de dissolution

On part de la constatation de l'existence d'un équilibre : on peut observer un mélange de solide et de solution.

- Définition d'équilibre hétérogène. On souhaite le caractériser par une constante d'équilibre. [4] p 467
- Constante d'équilibre de dissolution K_s . L'introduire sur la réaction de dissolution du calcaire CaCO_3 des coquilles d'animaux marins (ou de coraux). Donner l'exemple de l'acide benzoïque. [3] p 749
- Le K_s de la dissolution vaut 3.35×10^{-9} pour la forme calcite et 4.82×10^{-9} pour l'aragonite. La calcite et l'aragonite sont deux formes de CaCO_3 : l'aragonite est le minerai qui compose les coraux (conditions de pression plus favorables).

Transition : On voit bien que l'équilibre n'a pas tout le temps lieu, comment caractériser sa mise en place?

1.2 Condition d'existence

- L'équilibre de dissolution n'est clairement pas tout le temps possible, car on voit bien que lorsqu'on ajoute NaCl dans de l'eau il commence par se dissoudre intégralement.
- Condition d'existence du solide : le lien entre les concentrations à l'équilibre donné par K_s n'est valable que si cet équilibre est effectivement réalisé, c'est-à-dire seulement s'il reste du solide dans la solution! [4] p 469
- Solution avec CaCO_3 , Ca^{2+} et CO_3^{2-} : comparaison entre Q_0 et K_s pour savoir s'il y a précipitation ou non.
- Diagramme d'existence du solide, en remplaçant Ag^+ par Ca^{2+} et I^- par CO_3^{2-} . [4] p 470
- On remarque que le diagramme dépend de la concentration en ions Ca^{2+} , contrairement aux diagrammes de prédominance en réactions acido-basiques.

Transition : Comment quantifier la quantité de solide qui se dissout dans une solution à partir de la description de l'équilibre?

1.3 Solubilité d'une espèce

- On veut quantifier la quantité de solide que l'on peut dissoudre avant d'arriver dans le domaine d'existence : on regarde la quantité de CaCO_3 dissous dans la solution. Pour généraliser : c'est la solubilité. [3] p 750
- Définition de la *solubilité*. [4] p 471
- Solubilité : grandeur mesurable, qui dépend de la composition du système. Produit de solubilité : grandeur thermodynamique dépendant uniquement de la température.

Expérience

Détermination du K_s de l'acide benzoïque ([6] p 106)

- Pour prélever la solution saturée, mettre un papier ltre plissé au bout de la pipette jaugée.
- Titrage colorimétrique avec du BBT.
- En préparation, avoir fait le même titrage mais avec suivi pH-métrique.
- Si on fait la manipulation à plusieurs températures : penser à rincer la pipette de prélèvement si le solide précipite à l'intérieur, et ajouter de l'eau afin que tout soit bien dissous.

Transition : Le produit de solubilité est une grandeur thermodynamique fonction de T seulement, tandis que la solubilité dépend de la solution. Comment peut-on agir sur cette dernière?

2 Facteurs d'influence**2.1 La température**

- Cas de l'équilibre de solubilité de CaCO_3 : on a $\Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3(s)) = -1207.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{Ca}^{2+}(aq)) = -543.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_3^{2-}(aq)) = -675.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, d'où $\Delta_r H^\circ = -10.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Voir la table de données thermodynamiques [11] pour les valeurs.
- Loi de Van't Hoff : le calcaire est plus soluble dans un environnement froid que chaud. C'est pour cela que les bouilloires et les douches sont remplies de calcaire! [5] p 121
- Lien avec le fil directeur : les coraux et les coquillages auront apparemment une plus grande facilité à produire leur coquille dans un milieu chaud. C'est en réalité un peu plus complexe, car ce sont des organismes vivants...
- L'effet de la température sur la solubilité est caractérisé uniquement par le signe et $\Delta_r H^\circ$. En général la solubilité augmente avec la température (à l'inverse du cas de CaCO_3) : principe de la recristallisation, que l'on va illustrer tout de suite.

Expérience

Expérience de la pluie d'or ([8] p 229)

- Commencer à chauffer assez tôt afin d'éviter de devoir attendre 3 minutes face au jury...

Remarques

On pourrait penser que les coraux se développent mieux dans un océan plus chaud, ce qui pourrait compenser l'effet de l'acidité. En réalité, le squelette se forme mieux mais les algues qui permettent sa formation meurent. Ainsi le réchauffement climatique est bien un énorme danger pour les coraux. Entre cet effet et les conséquences de l'acidification, on prévoit une diminution de 99 % des récifs coraliens d'ici 2050...

2.2 Le pH

- Faire l'expérience en premier de façon déclenchante : on peut interpréter le résultat en voyant que les produits seront consommés par un second équilibre, ce qui va déplacer l'équilibre de solubilité dans le sens direct.

- Lien avec l'acidification des océans par dissolution de CO_2 : donner les deux équilibres de dissolution du gaz, puis les deux équilibres acido-basiques. Cela fait que le pH de l'eau de mer était de 8.2 à l'époque pré-industrielle. La production anthropique de CO_2 l'a fait baisser : il vaut aujourd'hui 8.1, soit 30 % d'ions oxonium en plus. [3] p 742
- Calcul de $s = f(\text{pH})$ pour l'acide benzoïque [9] p 187
- On passe sur le calcul et on donne seulement le résultat pour CaCO_3 . [4] p 480

Écran

- Graphe de ps en fonction du pH.
- Taux de croissance des coraux en fonction du pH.

Expérience

Solubilité de l'acide benzoïque en fonction du pH ([9] p 187)

- Cette manipulation est qualitative.
- On mesure d'abord à $\text{pH} \ll \text{p}K_a$: la valeur du pH provient uniquement de PhCOOH , et la concentration en acide benzoïque $c_0 = c^\circ 10^{-2\text{pH}} / K_a$ vaut environ $c^\circ K_s$.
- On ajoute de la soude : le pH augmente
- On sature la solution à nouveau, de façon à avoir la concentration en acide benzoïque de nouveau égale à K_s (car K_s ne dépend pas du pH).
- On a donc bien $s = c_0 (1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_a})$.
- Attention ! La valeur donnée par le Mesplède indiquerait que le K_s de l'acide benzoïque vaut 0.069 à température ambiante, alors qu'il vaut plutôt 0.0296 (valeur obtenue à partir de [6] p 107)... à tester.

Transition : Il faut assainir l'eau pour se débarrasser des métaux : la meilleure façon est d'en faire des solides par précipitation. Il s'agit d'un traitement industriel.

3 Application : traitement des eaux usées

Voir [7] p 437 et [10, 1].

- Caractéristiques d'une eau : température, teneur en cations Ca^{2+} et Mg^{2+} (dont les sels sont peu solubles), pH...
- Définition du degré français. On considère l'eau douce en dessous de 20 °f, et trop dure au-dessus de 35 °f. Valeur typique à Saint-Maur : 25 °f (sur le site de ARS).
- On se débarrasse des métaux par précipitation en modifiant le pH, typiquement $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HO}^-(\text{aq}) = \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$
- On se débarrasse des sulfates en ajoutant de la chaux (CaO , fournissant des ions Ca^{2+}), par la réaction $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) = \text{CaSO}_4(\text{s})$.

Écran

Chaîne de traitement des eaux usées, réactions mises en jeu.

Remarques

En réalité, CaSO_4 se trouve en solution sous la forme d'un complexe $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Conclusion

- Ouvrir sur les dosages par précipitation : la solubilité est aussi très importante en chimie analytique!

Niveau CPGE (MP)

Prérequis

- Réactions d'oxydoréduction
- Cinétique de réaction

Bibliographie

- [1] Jean BOTTIN, Jean-Claude MALLETT et Roger FOURNIÉ. *Cours de chimie 2ème année*. Dunod, 1991.
- [2] Danielle CACHAU-HEREILLAT. *Des expériences de la famille Réd-Ox*. de boeck, 2007.
- [3] André DURUPHY et al. *Hprépa Chimie 2ème année MP-MP* - PT-PT**. Hachette, 2004.
- [4] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC**. Dunod, 2014.
- [5] Tristan RIBEYRE. *Chimie PC*. de boeck, 2014.

Introduction

Expérience

- Clou en fer dans de l'eau (avec acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) : pas de réaction
- Contact avec du platine : dégagement gazeux car on fait la réaction entre H^+ et Fe sur l'électrode platine.

Écran

- Schéma et équation de réaction
- Constante d'équilibre : thermodynamiquement favorisée
- On a déjà décrit la thermodynamique des réactions d'oxydoréduction
- L'expérience montre bien que c'est plus compliqué que ça
- But de la leçon : décrire la cinétique des réactions d'oxydoréduction, en décrivant le mouvement des électrons et donc le *courant*.

1 Courbes courant-potentiel

1.1 Intensité et vitesse de réaction

- Réaction $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
- Preuve de $i = -\mathcal{F}v$ dans le cas de ce couple, généralisation à n électrons pour un couple quelconque. On ne parle pas de vitesse surfacique ici.
- Lien fondamental entre la vitesse de réaction et le courant.

[5] p 304

Remarques

Techniquement, on peut définir un courant cathodique i_c et un courant anodique i_a tels que $i = i_a + i_c$. En pratique (pour un couple pas trop rapide), i_a est nul presque tout le temps lorsque l'on réalise une réduction, et de même i_c est nul presque tout le temps lors d'une oxydation. Voir [5] p 313 et 316. L'article Wikipédia « ButlerVolmer equation » explique un peu plus comment calculer ces deux courants et dans quel cas on néglige l'un par rapport à l'autre.

Transition : Pour avoir une réaction il faut i non nul : cela va modifier la valeur de E , on va pouvoir tracer des « courbes i-E »

1.2 Tracé des courbes

- Définition : donnée de $i(E)$ ou $j(E)$ pour un couple donnée sur une électrode donnée.
- Description du montage à 3 électrodes : on veut mesurer le potentiel d'une électrode, donc il faut la comparer à la référence. Cependant, il est déconseillé de faire passer un courant dans une électrode de référence, donc on ajoute une contre-électrode. [5] p 310
- Fonctionnement du potentiostat : rétroaction [4] p 314

Écran

- Schéma du montage à 3 électrodes
- Schéma de l'expérience

Expérience

Obtention de la courbe i-E pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ([2])

- Description du potentiostat
- Faire toute la courbe par acquisition automatique avec Synchronie. Si ça ne fonctionne pas, prendre une dizaine de points.
- Repérer déjà le palier de diffusion et le mur du solvant
- Tracer l'allure de la courbe courant-potential **au tableau** (c'est important d'en avoir au tableau de temps en temps). [5] p 317
- Remarquer que $E(i = 0)$ est le potentiel à l'équilibre, déjà étudié avec la formule de Nernst.
- Convention : $i > 0$ correspond à une oxydation. [3] p 196
- Définition de la surtension : $\eta = E - E(i = 0)$ à appliquer pour avoir un courant détectable. Ce seuil de détection n'est généralement pas donné. [5] p 312

Transition : Plusieurs « zones » sur les courbes i-E, on veut comprendre quels sont les phénomènes en jeu à chaque fois

2 Influence des espèces en présence**2.1 Transfert de charge****Écran**

Montrer une courbe courant potentiel pour un système lent, avec surtensions et paliers : par exemple [5] p 318.

- Transfert d'électrons à l'interface
- La facilité de ce processus fixe les surtensions telles qu'on a un courant non nul η_a à l'anode et η_c à la cathode
- Système lent : surtension élevée « seuil ». C'est généralement lié à un grand changement de structure. [5] p 313
- Système rapide : surtension faible
- Cela dépend de l'électrode de travail, par exemple pour $H^+/H_2(g)$!

Écran

Valeurs des surtensions de $H^+/H_2(g)$ en fonction de l'électrode

2.2 Transfert de matière

- Transfert de matière entre la solution et la zone près de l'électrode où la réaction a lieu. [5] p 306
- Existence d'un *palier de diffusion*, que l'on observe expérimentalement.
- On peut relier la hauteur du palier à la concentration en oxydant ou réducteur : [5] p 315
 - Pour une oxydation on est proportionnel à la concentration en réducteur
 - Pour une réduction on est proportionnel à la concentration en oxydant

2.3 Influence du milieu

- Lorsque plusieurs espèces sont en présence, la courbe courant-potentiel mesurée est la somme des courbes intensité-potentiel de chaque espèce. [5] p 321
- Domaine d'inertie électrochimique du solvant : pour l'eau, oxydation et réduction de H_2O . [5] p 323
- Potentiels standards : 1.23 V et 0.00 V, mais avec les surtensions on peut s'affranchir de ce genre de problèmes. Montrer la différence de domaine entre une électrode en platine et une électrode en mercure.
- Une espèce est électroactive dans l'eau si sa vague d'oxydation ou de réduction est comprise entre les deux courbes intensité-potentiel relatives aux deux couples de l'eau (mur du solvant).

Écran

Domaine d'inertie électrochimique de l'eau en fonction de l'électrode.

Transition : On peut utiliser la cinétique pour rendre possibles des réactions qui semblent impossibles si on regarde seulement le domaine de stabilité de l'eau en potentiel, sans prendre en compte le véritable domaine d'inertie électrochimique.

3 Applications

3.1 Synthèse de l'eau de Javel

- Définition d'électrolyse [5] p 330
- Montrer la courbe i - E issue de [2] p264, expliquer comment la lire. On réalise une électrolyse, donc on doit imposer $U > \Delta E$ à cause de la cinétique.
- Expliquer que $i_a = -i_c$ et le E sur la courbe. Attention, il s'agit des courants dans les deux électrodes et non des courants anodique et cathodique dans une électrode.
- Une fois les explications réalisées, réaliser le dosage et le calcul du rendement.
- Des informations sur les procédés industriels sont disponibles dans [1] page 231.

Expérience

Synthèse de l'eau de Javel ([2] p 264 et 292)

- Lancer la synthèse assez en avance afin d'avoir 10 minutes de réaction
- Donner les équations qui mènent à l'obtention de l'équation bilan.
- Dosage selon [2] p292
- Calcul du rendement

Écran

Schéma avec demi-équations, mettre l'équation complète et la dismutation du dichlore au tableau.

3.2 Retour sur l'expérience introductive

- Tracer la courbe i - E de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(s)$, et mettre $\text{H}^+/\text{H}_2(g)$ sur Fe et sur Pt. Pour le tracé, s'inspirer de [3] p 203.
- Définition du **potentiel mixte** tel que $i_a = -i_c$.

Conclusion

- La cinétique est cruciale pour utiliser les réactions Réd-Ox
- Peut être utile pour éviter les réactions avec le solvant
- Ouverture sur corrosion.

Attention

Il faut dire à l'oral « courbes courant-potentiel ».