**Leçons de Chimie**

Liste des leçons

LC1 : Evolution d’un système chimique

LC2 : Diagramme d’orbitales moléculaires de molécules type AB

LC3 : Diagrammes potentiel-pH

LC4 : Nature de la liaison métal-ligand

LC5 : Catalyse homogène

LC6 : Régiosélectivité

LC7 : Osmose

LC8 : Interprétations et prévisions des résultats expérimentaux à l’aide des orbitales frontières

LC9 : Matériaux, métaux

**Leçon de Chimie n°1**

|  |
| --- |
| **Titre** : Evolution d’un système chimique**Elément imposé** : Grandeur de réaction |

**Références bibliographiques :**

 [1] Chottard, JC, *Chimie fondamentale : 1. Echanges d’énergie et équilibres*, éditions Hermann

 [2] Fosset, B, *Chimie tout-en-un PC/PC\**, éditions Dunod

 [3] Durupthy, A, *Chimie H Prépa tout-en-un, 1ère année, PCSI*, éditions Hachette supérieur

 [4] Durupthy, A, *Chimie H Prépa tout-en-un, 2ème année, PC/PC\*,* éditions Hachette supérieur

 [5] Vidal, L, *Chimie PC-PC\**, éditions ellipses

 [6] Bach, S, *CAPES de Sciences physiques - Tome 2 Chimie*, éditions Belin sup

 [7] Bernard, L, *Physique-Chimie : enseignement de spécialité*, BAC 2021, éditions Nathan

**Niveau :** Licence (2ème année)

**Prérequis :**

 - Principes de la thermodynamique

 - Grandeurs thermodynamiques et identités thermodynamiques

 - Potentiel chimique

**Plan :**

Introduction

Synthèse de l’ammoniac. Procédé Haber et historique

1. Grandeurs de réaction

 1.1. Définition générale d’une grandeur de réaction

Grandeur de réaction qui est la dérivée partielle de X par rapport à l’avancement

\* Utiliser la relation Σ νiAi = 0

 1.2. Grandeur standard de réaction

La grandeur molaire partielle est prise à la pression standard de 1 bar et ne dépend donc plus que de la température

 1.3. Relations entre les grandeurs standards de réaction

Relation de Gibbs-Helmholtz

2. Critère et conditions d’évolution d’un système chimique

 2.1. L’affinité chimique

 2.1.1. Définition

Avantage de l’affinité chimique

\* On peut faire la leçon sans utiliser l’affinité chimique

 2.1.2. Critère d’évolution d’un système chimique

Inégalité de de Donder

\* Le critère d’évolution c’est l’enthalpie libre de réaction pas K car ce n’est pas parce que K>>1 que la réaction a lieu (K dit si la réaction est favorisée ou non) C(gr)=C(diamant) n’atteint jamais l’équilibre mais on peut donner une constante qui est définie indépendamment du système

 2.2. Lien entre l’affinité chimique et les fonctions thermodynamiques

 2.3. Quotient réactionnel et constante d’équilibre

 2.3.1. Expressions de ΔrG et A en fonction du quotient réactionnel

 2.3.2. Expressions de ΔrG et A en fonction de la constante d’équilibre

Relation de Guldberg et Waage et loi d’action de masse

\* Définir K à partir de l’enthalpie libre de réaction et seulement par la suite, préciser qu’on en déduit qu’à l’équilibre K=Q

 2.4. Détermination du sens d’évolution d’un système chimique

 2.5. Illustration graphique de ΔrG et ΔrG°

\* Exploiter mieux la courbe, parler de la différence entre variation de l’enthalpie libre et l’enthalpie libre de réaction. Donner un exemple auquel correspond la courbe.

\* On pourrait traiter la courbe sur HCN(g) = H+ (g) + CN-(g) en ne partant pas d’une mole car ça ne fonctionne pas. Comme c’est un gaz parfait, on peut calculer G en fonction de l’avancement

 2.6. Influence de la température sur la constante d’équilibre

Loi de Van’t Hoff

\* Ce sont des dérivées normales car cette loi ne dépend que de T

Conclusion

Etude de la cinétique complémentaire à l’étude thermodynamique

**Questions et commentaires généraux :**

* Comment définir la constante de réaction ? K est défini par définition de l’enthalpie libre standard de réaction qui vaut -RTlnK
* Comment accède-t-on à sa valeur ? Expérimentalement, on met un système connu à l’équilibre et on calcule Q et à l’équilibre Q=K
* Quel est l’intérêt de l’affinité chimique ? Dans la pratique, on utilisa pas l’affinité chimique. Elle est liée aux autres grandeurs thermodynamique et c’est là qu’elle présente un intérêt avec H et F
* Peut-on définir l’affinité chimique à partir de l’enthalpie libre de réaction ? On peut la définition à partir de l’enthalpie libre de réaction et construire la leçon dans le sens inverse
* Quel est le lien entre l’affinité chimique et les autres grandeurs thermo ? L’affinité chimique c’est l’opposé de la dérivée partielle de chaque grandeurs par l’avancement en gardant deux paramètres constants
* Qu’est-ce que l’état standard ? L’état standard d’un constituant est l’état dans lequel le constituant est stable à la pression standard P=P0=1bar et à une température T donnée. Il y a autant d’états standards que de températures.
* Quel est le lien entre la variation de X et la grandeur de réaction associée ? La variation de X est l’intégrale sur l’avancement de la grandeur de réaction
* Est-ce que la relation entre la variation d’enthalpie libre et l’enthalpie libre de réaction est facile à intégrer ? Non car l’enthalpie libre de réaction dépend fortement de l’avancement
* Quelles grandeurs de réactions ne dépendent pas de l’avancement ? L’enthalpie : l’enthalpie de réaction vaut plus ou moins la variation d’enthalpie
* Pourquoi l’activité d’un solvant vaut 1 ? On considère le solvant comme un corps pur car le soluté est très dilué et n’a donc pas d’interaction. Le solvant est traité à part du soluté
* L’activité d’un solide est-elle toujours égale à 1 ? L’activité d’un solide est très souvent égale à 1 car pour un solide est considéré comme incompressible, la pression a donc peut d’effet et l’activité est prise à 1. La seule exception est le diamant
* Quel est l’état de référence pour un solvant ? 1
* Pourquoi l’activité d’un gaz parfait vaut sa pression partielle ? Si on intègre la dérivée partielle du potentiel chimique d’un gaz par la pression qui vaut V, on trouve que l’activité vaut P
* Le but de la leçon est de parler de l’enthalpie libre de réaction et de RTlnQ

**Leçon de Chimie n°2**

|  |
| --- |
| **Titre** : Diagramme d’orbitales moléculaire de molécules type AB**Elément imposé** : N2 |

**Références bibliographiques :**

 [1] Jean, Y., Volatron, F., *Structure électronique des molécules : de l’atome aux molécules simples*, éditions Dunod

 [2] Fosset, B, *Chimie tout-en-un PC/PC\**, éditions Dunod

 [3] Lissillour, R., Baudin, J-B., Lahitète, F., *Chimie tout-en-un PC/PC\**, éditions Dunod

**Niveau :** CPGE (2ème année PC)

**Prérequis :**

 - Bases de la mécanique quantique

 - Eléments d’atomistique

 - Notion d’orbitales

**Plan :**

Introduction

Le modèle de Lewis apporte dans bien des cas des résultats satisfaisants mais il est parfois incapable de rendre compte de certains faits expérimentaux. Il est possible de décrire le comportement électronique d’une molécule en utilisant un modèle quantique. Les molécules diatomiques homonucléaires sont les plus simples présentant un intérêt chimique.

1. Interaction de deux orbitales atomiques sur deux centres

 1.1. Approximations fondamentales

 1.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

 1.1.2. Approximation orbitalaire

 1.1.3. Théorie LCAO

 1.2. Construction des orbitales moléculaires (OM)

 1.2.1. Interaction de deux orbitales atomiques identiques

Développement mathématique

Forme des OM (Volatron p78 - Dunod p479-480)

Explication liant/antiliant

Représentation des OM

Energie et diagramme d’interaction (Volatron p80)

\* Avec n OA, on a N OM car toutes les solutions de H sont orthogonales et une dimension N

\* On développe les OM sur n’importe quelles OA qui respectent la symétrie. On veut les plus petites s et on prend celles des atomes car la densité électronique est déjà prise en compte. Plus la base est proche, plus c’est facile de calculer. On peut utiliser les OA interagissant c’est-à-dire en négligeant les OA de cœur car l’écart énergétique avec les autres OA est grand. L’interaction avec 2 OA de cœur n’est pas possible car certes l’écart est petit mais le recouvrement est nul.

\* Comme on a l’approximation de troncature de la base, on s’éloigne de la solution exacte. Lorsqu’on rajoute des OA, on augmente le nombre de degré de liberté et on se rapproche de la solution exacte.

\* L’hamiltonien monoélectronique est dû à l’approximation orbitalaire mais ne veut pas dire qu’on ne prend pas en compte l’effet des autres

 1.2.2. Interaction de deux orbitales atomiques différentes

Diagramme avec l’exemple pour HHe (Dunod p486)

Commentaires

Différences entre le 1.2.1. et le 1.2.2.

 1.3. Généralisation des résultats

2. Application aux molécules diatomiques homonucléaires A2

 2.1. Analyse du recouvrement

Etude du recouvrement (Volatron p132-133 - Dunod p488)

 2.2. Construction des orbitales moléculaires π

OM π (Volatron p134)

 2.3. Construction des orbitales moléculaires σ

 2.3.1. Cas de O2

Dunod p493

 2.3.2. Cas de N2

Volatron p136

Dunod p495

\* Interaction sp vue comme une perturbation car plus faible que les interactions ss et pp

3. Application aux molécules diatomiques hétéronucléaires AB

 3.1. Cas de HF

Dunod p498

\* On néglige l’interaction ss

 3.2. Cas de CO

Cas d’une interaction à trois orbitales où on peut introduire la notion d’orbitale non liante

\* L’interaction sp n’est pas vue comme une perturbation avec CO

Conclusion

Un des grands succès de la théorie des OM a été de fournir une description correcte de la structure des molécules de type AB

\* Il n’y a pas de lien entre les doublets de Lewis et les OM. La seule chose c’est que la totalité de la densité électronique qui est la même. Dans le modèle de Lewis, tous les électrons sont appariés (il n’y a pas assez de physique)

\* Autres méthodes : Hückel ou fragments

\* Réactivité : utilisation des OM pour en déduire la réactivité

**Questions et commentaires généraux :**

* Pourquoi l’électronégativité est reliée à l’énergie d’une orbitale atomique ? Définition de Mulliken. L’ordre de l’électronégativité reflète l’ordre de l’énergie d’ionisation. C’est le théorème de Coupmann : l’énergie d’inonisation est l’énergie de la dernière orbitale car il y a compensation d’erreurs. Dans la réalité, on a la théorie de champ moyen (répulsion forte) qui implique qu’il y a une énergie surestimée mais lorsqu’on enlève un électron, les orbitales atomiques ne sont plus les mêmes. Pour l’énergie d’atomisation, on ne tient pas compte des nouvelles orbitales atomiques et on a une écart énergétique plus important. Les deux erreurs se compensent.
* Définir un indice de liaison : Nombre de liaisons chimiques entre une paire d’atomes. C’est la symétrie qui permet de faire le lien entre le recouvrement nul et l’énergie nulle. Les orbitales non liantes n’interviennent pas dans l’ordre de liaison
* On peut placer cette leçon au niveau L1 à condition de ne pas faire de calcul sans dire d’où viennent les règles

**Leçon de Chimie n°3**

|  |
| --- |
| **Titre** : Diagrammes potentiel-pH**Elément imposé** : Acide nitreux |

**Références bibliographiques :**

 [1] Verchier, Y., Lemaître, F., *De l’oxydoréduction à l’électrochimie*, éditions Ellipses

 [2] Sarrazin, J., Verdaguer,M., *L’oxydoréduction : concepts et expériences*, éditions Ellipses

 [3] Kiel, M., *L’oxydoréduction : du nombre d’oxydation aux diagrammes de Pourbaix*, éditions De Boek

 [4] Fosset, B., Baudin, J.-B., Lahitète, F., *Chimie tout-en-un PCSI,* éditions Dunod

 [5] Almeras, L., *Chimie tout-en-un PCSI*, éditions Vuibert

 [6] Finot, T., *MPSI Physique-Chimie*, éditions Ellipses

**Niveau :** CPGE (1ère année PCSI)

**Prérequis :**

 - Réactions redox

 - Potentiel de Nernst

 - Réactions acido-basiques et diagrammes de prédominance

**Plan :**

Introduction

Couple Fe3+/Fe2+ et I2/I- montre que le pH a une influence sur la réaction rédox car lors de la mise en présence de Fe3- et I-, on a apparition d’une coloration brune. Si on fait l’expérience en milieu basique, on a pas cette coloration

Les diagrammes donnent une prévision thermodynamique des réactions, la cinétique n’est pas prise en compte

\* Ajouter dans l’intro qu’on place cette leçon après avoir eu des bases sur les réactions acido-basiques et les réactions rédox

\* On parle de diagrammes de Pourbaix en industrie

1. Influence du pH sur les potentiels rédox

Equilibre rédox avec présence de H2O et H+ pour voir apparaître le pH dans l’équation de Nernst.

Potentiel standard apparent

\* Introduire les diagrammes de prédominance et d’existence

\* Donner la définition d’un domaine de stabilité

2. Diagrammes potentiel-pH

 2.1. Conventions du tracé

Les potentiels rédox font référence à l’ESH

Concentration en espèces dissoutes fixée

Différents domaines de prédominance et d’existence

\* Ne pas faire la construction des diagrammes car pas au programme de prépa

 2.2. Diagramme potentiel-pH de l’eau

Explication des différents domaines

 2.3. Cas classique : le fer

Projection du diagramme et explication de la disposition des espèces et des types de frontières

Détermination d’une pente et d’une frontière verticale

\* Faire attention aux états des espèces

\* Justifier pourquoi Fe(OH)3 est à droite de Fe3+ : hydroxydes favorisés en milieu basique

\* Fe3O4 est un oxyde mixte plutôt basique

\* Montrer deux diagrammes avec des [ ] différentes : seuls les frontières entre les deux ions et les deux solides ne bougent pas

\* Dans la réalité l’intersection en haut à droite c’est une verticale et une courbe

 2.4. Cas d’une dismutation : l’acide nitreux

Projection du diagramme

Explication de la dismutation

Etablir l’équation à partir des couples et potentiels standards

\* Site de Faidherbe sur la nitrosation

\* Parler de la cinétique

\* Diagramme de l’acide nitreux dans les vieux livres de prépa

\* Montrer des diagrammes plus exotiques : Br ou U

3. Utilisation des diagrammes potentiel-pH

 3.1. Prévision d’une réaction rédox

Deux types de réaction : une possible et une impossible

Superposition du diagramme de l’iode avec celui du fer et reprise de l’exemple du début

\* Faire le lien avec la règle du gamma

 3.2. Etude de la corrosion

Différentes possibilités : corrosion, passivation et immunité

\* Parler de la cinétique pour la passivation également

\* Fe(OH)3 ne protège pas de la corrosion

\* L’aluminium est un exemple intéressant car on voit que les ions ne sont pas forcément tout à gauche (exemple du zinc aussi)

Conclusion

Généralisation des diagrammes aux systèmes des complexes avec E=f(pL)

Exemple de l’or avec les ions cyanures

Insister sur le fait que les diagrammes de donnent qu’une prévision thermodynamique et non cinétique, ce qui explique que des solutions d’acide nitrique existent

**Questions et commentaires généraux :**

* Regarder l’Atlas des diagrammes de Pourbaix pour les exemples, éditions Gauthiers-Villars

**Leçon de Chimie n°4**

|  |
| --- |
| **Titre** : Nature de la liaison métal-ligand**Elément imposé** : Propriétés redox d’un cation métallique |

**Références bibliographiques :**

 [1] Shriver, Atkins, *Chimie inorganique*, éditions De Boek

 [2] Housecroft, *Chimie inorganique* éditions De Boek

 [3] Casalot, Durupthy, *Chimie inorganique*, éditions Hachette supérieur

 [4] McQuarrie, Rock, *Chimie générale,* éditions De Boek

 [5] Huheey, Keiter, Keiter, *Chimie inorganique*, éditions De Boek

 [6] Astruc, *Chimie organométallique*, éditions EDP Sciences

 [7] Girard, *Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre*, éditions De Boek

**Niveau :** Licence (3ème année)

**Prérequis :**

 - Théorie du champ cristallin

 - Théorie des groupes

 - Construction des orbitales moléculaires

 - Réactions redox et potentiel de Nernst

**Plan :**

Introduction

Eléments métalliques avec des différences entre les propriétés des éléments de transition et les autres.

\* Pour la L2, on utilise uniquement la théorie du champ cristallin. Pour la L3, on peut utiliser la théorie des groupes. Pour la L1, on travaille de manière uniquement descriptive

\* Parler du passage de la TCC à la TCL : on peut parler du triangle des liaisons

\* Les alcalins sont réducteurs

1. Théorie du champ des ligands

\* Expliquer qu’on commence par la TCL parce que la TCC a été vue précédemment

 1.1. Interaction σ

Fragments d’un complexe octaédrique

\* Parler de donnation et de rétrodonnation

 1.2. Interaction π

Variation du paramètre de champ cristallin

\* Niveau prépa on ne peut pas construire le diagramme mais en L3 oui

 1.3. Série spectrochimique

2. Influence sur les propriétés chimiques du métal et du ligand

\* Transition en disant que la liaison métal-ligand a un effet sur les propriétés est une bonne transition

 2.1. Stabilité des complexes

Solvatation

Augmentation de la charge du cation

Augmentation du rayon ionique

Augmentation du rayon du ligand

Augmentation du nombre d’oxydation

\* Bien faire attention aux charges

\* L’augmentation du rayon ionique serait une diminution de l’électronégativité

 2.2. Propriétés acido-basiques

Hydratation des cations métalliques

 2.3. Propriétés rédox

Exemple dosage avec ou sans orthophénantroline des ions Fe2+ avec Ce4+

\* Insister sur le fait que Ce4+ ne complexe pas en trouvant sa constante de formation (Handbook)

 2.4. Modification de la réactivité des ligands

Acétylation du ferrocène

\* Soit on développe plus soit on enlève cette partie : allongement de la liaison de l’éthène

\* L’exemple du ferrocène est trop complexe

Conclusion

Utilisation de l’EDTA pour éliminer le plomb ingéré dans le cas d’un empoisonnement

\* Parler de catalyse organométallique

\* Parler du fait qu’il y a aussi des modifications sur le ligand

\* L’exemple donné correspond plutôt à de la complexation pas à la nature de la liaison

**Commentaires :**

* Bien distinguer le cation métallique du cation
* Montrer la table de caractère Oh et expliquer comment on trouve la symétrie
* Utiliser le livre Structure électronique des complexes par Yves Jean

**Leçon de Chimie n°5**

|  |
| --- |
| **Titre** : Catalyse homogène**Elément imposé** : Activation de H2 |

**Références bibliographiques :**

 [1] Sacchi, G., *Cinétique et catalyse*, éditions Lavoisier

 [2] Mostafavi, M., *Cinétique et dynamique des réactions chimiques*, éditions EDP Sciences

**Niveau :** Licence (3ème année)

**Prérequis :**

 - Cinétique formelle

 - Chimie de coordination

 - Complexes organométalliques

**Plan :**

Introduction

Définition catalyseur

Le catalyseur ne modifie pas la thermodynamique mais seulement le chemin réactionnel

Distinction entre catalyse homogène et catalyse hétérogène

Catalyse acido-basique, catalyse enzymatique et catalyse de coordination

1. Catalyse acido-basique

 1.1. Catalyse acido-basique spécifique

Sans catalyseur

Avec H+ puis avec OH-

Illustration des variations de k en fonction du pH



ko n’est pas négligeable et pour avoir une catalyse acide ou basique, il faut être à des pH extrêmes

ko est négligeable devant les deux autres termes. Au voisinage de la neutralité, la réaction non catalysée possède une vitesse faible

Seule la catalyse basique intervient

Seule la catalyse acide intervient

\* Exemple de l’estérification

 1.2. Catalyse acido-basique généralisée

2. Catalyse enzymatique

 2.1. Généralités

\* Donner la définition de l’AEQS

\* S’il y a un équilibre, [ES] n’est pas fixé et ce n’est pas un intermédiaire réactionnel

\* Il y a des liaisons H entre les différents acides aminés, ce qui donne des géométries différentes

\* Les enzymes permette la stéréospécificité. Pour rendre la catalyse générale stéréospécifique, on utilise un catalyseur chiral : pas forcément un métal

\* Lorsqu’il y a un intermédiaire réactionnel, l’Ea est celle de la bosse la plus haute

 2.2. Modèle de Michaelis et Menten

Mécanisme formel de Michaelis et Menten

Conditions limites

Diagramme de l’évolution de r en fonction de [S]

 2.3. Influence de la température et du pH

3. Catalyse de coordination

 3.1. Cycle catalytique

 3.2. Activation de H2

Cycle de Wilkinson

Conclusion

Avantages de la catalyse homogène : grande spécificité, grande reproductibilité d’une synthèse à l’autre, utilisé pour l’étude de milieux réactionnels

Activation de H2 en catalyse hétérogène

**Commentaires :**

* Prendre un exemple avant chaque partie théorique
* On peut faire une leçon plutôt orientée organométallique

**Leçon de Chimie n°6**

|  |
| --- |
| **Titre** : Régiosélectivité**Elément imposé** : Enolate cinétique et énolate thermodynamique |

**Références bibliographiques :**

 [1] Nguyen Trong Ahn, *Introduction à la chimie moléculaire*, éditions Ellipses

 [2] Nguyen Trong Ahn, *Manuel pratique*, éditions Ellipses

 [3] Rabasso, N., Chimie organique : généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques, éditions De Boek

**Niveau :** Licence (3ème année)

**Prérequis :**

 - Méthode de Hückel

 - Théorie des orbitales frontières

 - Réactions péricycliques

 - Chimie organique de base

**Plan :**

Introduction

Différence entre régiosélectivité, chimiosélectivité et stéréosélectivité

La régiosélectivité implique qu’il existe un seul groupement fonctionnel qui peut réagir à deux endroits différents et que le réactif doit choisir l’endroit où il va réagir

\* Mélange de L2 et L3

\* Ordre chimio - Régio - Sélect

1. Régiosélectivité des éliminations

 1.1. E1

Le produit principal est l’alcène le plus substitué, ce qui s’explique par l’interaction entre la double liaison et les liaisons CH des substituants

\* Eviter d’utiliser les éliminations en synthèses - on peut utiliser les wittig

 1.2. E2

LDA sur un méthylchlorocyclohexane attaque sur le méthyle

2. Régiosélectivité des substitutions électrophiles aromatiques

Nitration

Bromation du phénol

\* Effet inductif Ome electroattracteur donc arrachage en ortho

\* SEar sous contrôle cinétique car on regarde l’intermédiaire réactionnel (stabilité)

3. Régiosélectivité de l’alkylation des énolates

 3.1. Formation des énolates

Programme Python

Contrôle de la régiosélectivité en jouant sur les conditions de réaction

\* Ne pas utiliser un exemple où on se retrouve avec un problème de diastéréoisomères Z ou E

\* On peut trouver des valeurs de k dans les livres H prépa

\* Montrer en les dessinant les états de transition que avec l’Ea de l’énolate cinétique est plus faible donc se fait plus vite

\* Aux temps longs, on a l’énolate cinétique. Il faut prendre la précaution que les deux énolates ne soient jamais en équilibre l’un avec l’autre même pour des temps long. Il faut veiller à ce qu’il n’y a ait pas reprotonation donc il faut une base plus forte que l’énolate. Il ne faut pas de cétone non déprotonée donc il faut que la base soit en excès. C’est pour cela qu’on utilise une ampoule de coulée avec la cétone dedans. Pour éviter une reprotonation, on utilise également un solvant aprotique. L’énolate cinétique est favorisé si on utilise une grosse base qui augmente la différence d’énergie d’activation entre l’énolate thermodynamique et le cinétique. On peut également se placer à basse température pour diminuer la vitesse de formation des deux énolates mais encore plus celle de l’énolate thermo.

\* On peut piéger l’énolate en formant un éther d’énol silylé

\* Pour séparer deux énolates silylés, l’un thermo et l’autre cinétique, on utilise une chromatographie et on déprotège CH3Li

 3.2. Alkylation des énolates

4. Régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder

Utilisation des orbitales frontalières

\* Réaction de Diels-Alder avec un acide de Lewis pour avoir un impact sur la régiosélectivité et l’augmenter

Conclusion

La prédiction de la régiosélectivité est à la fois obtenue par l’aspect thermo et l’aspect cinétique mais aussi par une approche orbitalaire basée sur l’approximation des orbitales frontières.

Autre leçon sur la stéréosélectivité

**Commentaires :**

* Insister sur le fait que c’est le chimiste qui manœuvre
* Projeter des diagrammes d’orbitales
* Utiliser l’hydroboration : la borane permet d’augmenter la régiosélectivité (9BBN)
* Utiliser le livre Bruckner

**Leçon de Chimie n°7**

|  |
| --- |
| **Titre** : L’osmose**Elément imposé** : Détermination de la masse molaire |

**Références bibliographiques :**

 [1] Fontanille, M., *Chimie et physico-chimie des polymères*, éditions Dunod

 [2] Atkins, P., *Chimie physique pour les sciences de la vie*, éditions Dunod

 [3] Fosset, B, *Chimie tout-en-un PC/PC\**, éditions Dunod

**Niveau :** Licence (fin 2ème année)

**Prérequis :**

 - Thermodynamique (potentiel chimique)

 - Chimie macromoléculaire

**Plan :**

Introduction

Le mot osmose vient du grec qui veut dire « passer ».

Cette leçon vient se placer en fin de 2ème année à la fin d’un cours de chimie macromoléculaire. Il faut maîtriser la chimie organique et également les potentiels chimiques.

L’osmose est un phénomène découvert entre la fin du 18ème siècle et le début du 19ème. On attribue souvent cette découverte à Henri Dutrochet qui bien qu’il ne soit pas à l’origine de cette découverte a publié de nombreuses recherches sur les mécanismes osmotiques notamment au niveau physiologique. En effet, le phénomène d’osmose se produit au niveau de nos cellules et leur permet grâce à l’équilibre entre l’afflux d’eau et la déshydratation de conserver nos cellules stables. En fait, si l’afflux est trop important dans la cellule, il fait gonfler puis exploser la cellule. Et au contraire si la déshydratation est trop forte, la cellule se réduit puis meure.

\* Justifier le fait qu’on place cette leçon en licence car l’osmose est abordée en prépa mais le programme est trop léger pour en faire une leçon. De plus, cette leçon est axée chimie macromoléculaire qui peut être très développée en licence. Cependant, il faut plutôt mettre la leçon en L3 si on développe l’appareillage et la chimie macromoléculaire.

1. Osmose et pression osmotique

 1.1. Phénomène d’osmose

Phénomène de passage de solvant pur dans une solution plus concentrée en soluté par le biais d’une membrane semi-perméable : perméable au solvant et imperméable au soluté

Danger de l’eau de mer

Dispositif expérimental

Définition de la pression osmotique : pression que l’on applique pour s’opposer à l’augmentation de la hauteur

Lien entre la pression osmotique et la hauteur h

$$grad P= ρg$$

$$Π= ΔP= ρgh $$

\* Plus détaillée la notion de pression osmotique comme étant la pression que l’on applique pour conserver le même niveau d’eau. On trouve des vidéos qui illustre bien sur youtube.

\* Il y a une expérience avec des bonbons dans de l’eau et de l’eau salée qui illustre le principe de l’osmose.

 1.2. Aspect thermodynamique

Description thermodynamique simple dans le cas de solutions idéales et diluées

La présence de soluté dans le solvant diminue la potentiel chimique de cette phase

Avant l’équilibre : μ(T,Pα) > μ(T,Pβ)

A l’équilibre dG = VdP - SdT + μidni

Pour être à l’équilibre, il faut un surcroît de pression, ce qui permet d’égaliser les potentiels chimiques (il faut être dans un système isotherme)

A l’équilibre : μ(T,Pα) = μ(T,Pβ)

μ(T,Pα) = μ\*(T,Pα) + RTln(aSα) = μ\*(T,Pα) car aSα=1 car se comporte comme un corps pur

μ(T,Pβ) = μ\*(T,Pβ) + RTln(aSβ) = μ\*(T,Pβ) + RTln(xSβ) car aS = xS pour une solution idéale diluée (ƳS=1)

μ\*(T,Pα) = μ\*(T,Pβ) + RTln(xSβ)

On étudie la variation du potentiel chimique du à la variation de la pression à travers la dérivée partielle :

$$\left(\frac{ შμ°\left(T,P\right)}{შP}\right)=V°m$$

V\*m est le volume molaire du corps pur

On intègre ensuite par rapport à la pression et comme on considère des phases condensées incompressibles, le volume molaire ne dépend pas de la pression.

Δμ\*(T,P) = V\*m (Pβ-Pα)

-RT ln xSβ = V\*m Π

Expression de xSβ : xS + xi =1 avec xi <<< 1 car solution diluée

Sachant que le développement limité de ln(1-xi) = -xi

On obtient : V\*m Π = RT xiβ

xi = ni/(ni+nS) = ni/nS car ni <<< nS

V\*m = V/nS

On a alors V Π = niRT : Relation de Van’t Hoff (analogie avec la loi des gaz parfaits)

$$\lim\_{Ci\to 0}\frac{Π}{Ci}= \frac{RT}{Mi}$$

Exemple du maintien de l’intégrité des cellules avec des solutions isotoniques de glucose à 5% qui à 40°C correspond à 7,63 bars alors que le sang est à 7,8 bars.

Avec l’eau 1 bar = 10,3 m donc expérience non réalisable avec le dispositif présenté

2. Appareillage et techniques

 2.1. Membranes

Membranes utilisées dans le cas des polymères

Dérivées de la cellulose ou en téflon

Conditionnement

Exemples de membranes

\* Faire le lien entre la taille des pores et la masse molaire des polymères. Insister sur le fait que les polymères sont le fil conducteur de cette leçon. Et que ce sont les seules molécules pour lesquelles on peut faire le lien entre la masse molaire et le volume et donc travailler avec des tailles de pores qui dépendent de la masse molaire.

 2.2. Technique de mesure

Méthode statique

Méthode dynamique

Avantages et inconvénients de chaque méthode

3. Applications

 3.1. Détermination de masses molaires

Dans les polymères, on a un mélange complexe d’espèces de masse molaire Mi=i M

V Π = ΣniRT

Avec m = ΣniMi = Mn Σni

V Π = (ΣMiRT)/Mn = mRT/Mn

$$\frac{Π}{Cm}= \frac{RT}{Mn}$$

On constate dans l’étude des polymères, des écarts au modèle car la relation de Van’t Hoff a été établie pour des solutions diluées. Un autre modèle utilisant le développement limité de Viriel permet d’expliquer les écarts.

-RT ln xSβ = V\*m Π = -RT ln (1-xi)

Avec le développement : -ln (1-xi) = xi + B2 xi² + B3 xi³ + …

On sait que xi = V\*m Ci / Mi

On a alors : V\*m Π = RT (V\*mCi/Mi + B2V\*m²Ci²/Mi² + …)

On pose A2 = B2V\*m/Mi² qui est le coefficient de Viriel

On obtient :

$$\frac{Π}{Ci}=RT \left(\frac{1}{Mi}+A2Ci\right)$$

A2 représente l’interaction polymère-solvant. Plus A2 est grand, plus le solvant est bon.

Exemple en comparant le benzène et l’acétone sur le PPMA

\* Faire le tracé expérimental sur Excel puis seulement ensuite la régression linéaire

 3.2. Osmose inverse



Exemple de la dialyse qui permet d’éliminer les déchets et l’excès de liquide du sang que les reins ne peuvent plus éliminer. Fonctionnement de l’appareil de dialyse utilisant le dyalisat qui est préparé pur par les processus d’osmose inverse et qui est mis au contact du plasma. On applique environ 30 bars.

Equations avec xSα > xSβ

On obtient : Pβ - Pα > RT ( Cβ - Cα)

\* Molécules de soluté > molécules de solvants donc on a forcément de la diffusion

\* Pour le dessalement de l’eau, on a forcément des membranes plus petites

Conclusion

Dans cette leçon, on a vu les différentes utilisations du principe de l’osmose. Si cette leçon se trouve à la suite d’un chapitre sur les polymères, on peut envisager de développer, dans une autre leçon, d’autres méthodes permettant de déterminer la masse molaire comme par exemple avec la viscosité ou la chromatographie d’exclusion stérique.

\* Un autre axe aurait pu être de partir sur la tonométrie

**Leçon de Chimie n°8**

|  |
| --- |
| **Titre** : Interprétation et prévision des résultats expérimentaux à l’aide des orbitales frontalières**Elément imposé** : Contrôle de charge VS contrôle orbitalaire |

**Références bibliographiques :**

 [1] Nguyen Trong Ahn, *Introduction à la chimie moléculaire*, éditions Ellipses

 [2] Chaquin, P, Volatron, F, *Chimie organique : une approche orbitalaire,* éditions De Boek

 [3] Fleming, I, *Frontier orbitals and organic chemical reactions*, éditions John Wiley & sons

**Niveau :** Licence (3ème année)

**Prérequis :**

 - Méthode de construction des OM (Hückel et Orbimol)

 - Chimie organique de base

 - Réactions péricycliques (cycloadditions)

**Plan :**

Introduction

Lorsqu’on est sous contrôle cinétique, la méthode des orbitales frontières permet d’interpréter et de prévoir de nombreuses réactions chimiques. Il s’agit d’interpréter la réactivité comme étant l’interaction entre l’orbitale HO d’un réactif avec la BV d’un second réactif.

Exemple de réactions où l’on peut s’interroger sur la réactivité :

- cycloaddition entre l’anhydride maléique et le butadiène ou l’éthène : la première fonctionne, pas la seconde

- dimérisation du cyclopentadiène : l’obtention du produit endo est très rapide

\* Bien insister sur le fait que l’approximation des OF ne s’applique qu’aux réactions sous contrôle cinétique

\* Justifier que c’est parce que la chimie organique est bien maîtrisée en licence que je me mets dans ce cadre

1. Orbitales frontalières

 1.1. Méthode des perturbations

Réaction entre une molécule A et une molécule B. Chaque OM de A est perturbée par toutes les OM de B et réciproquement pour chaque OM de B.

H = H° + P

Détermination de trois types d’intégrales

Détermination de ΨA et ΨB et de EA et EB.

Plus l’écart entre EB° et EA° est faible plus l’interaction entre les deux orbitales est forte

\* On utilise le terme frontalière

 1.2. Approximation des orbitales frontières

Simplification et approximation des OF à partir d’un exemple : éthène + H2O avec les énergies des orbitales obtenues sur Orbimol.

Il reste deux interactions à considérer

\* Expliquer que les interactions à 0 et 4 électrons sont exclues parce qu’on est dans une méthode perturbative donc elles ne sont ni stabilisantes ni déstabilisantes

 1.3. Caractère électrophile et nucléophile

Définition en terme orbitalaire de l’électrophilie (réactivité déterminée par sa BV) et de la nucléophilie (réactivité déterminée par la HO)

Exemple du styrène qui réagit comme nucléophile avec CH3CH2Br et comme électrophile avec l’aniline (énergie de HO et BV obtenues par Orbimol)

Comparaison des BV des différents dérivés carbonylés

\* Le styrène est un très bon exemple mais pas les BV des carbonyles car Hückel est trop simpliste donc pas tjs ok

2. Etude de la réactivité

 2.1. Réactivité absolue

Réaction de cycloaddition entre le butadiène et l’éthène puis entre deux éthènes. Energie des orbitales obtenues par la méthode de Hückel.

Etude du recouvrement et de la symétrie qui rend impossible la réaction entre deux éthènes sauf si on envisage un recouvrement supra-antara, ce qui est paraît difficile.

\* Pour la Diels-Alder, il faut justifier le supra/supra et la régiosélectivité. Il faut le dire qu’on pourrait le faire mais que dans le cadre de cette leçon, on considère que les étudiants l’on appris en étudiant les réactions péricycliques

\* Cas des réactions de Wittig : mécanisme possible en supra/antara car le recouvrement n’est pas totalement nul

 2.2. Réactivité relative

Stéréochimie des SN2 justifiée par le contrôle orbitalaire (approche avec inversion de configuration favorable par rapport à une approche avec rétention de configuration à la perpendiculaire). Exemple entre chloroalcane et un hydrure qui permet de le voir comme une OA 1s

Régiosélectivité des AN et AE sur le styrène. Les coefficients sur le styrène permettent de voir où le recouvrement sera maximal

Dimérisation du cyclopentadiène par Diels-Alder. Interaction supplémentaire pour l’orientation endo.

\* Gagner du temps avec des dessins projetés

\* Pour la SN2 ne pas dire que le recouvrement perpendiculaire est nul mais moins important donc la réaction avec rétention de configuration est moins favorable. Préciser que c’est une réaction fictive. On va modéliser Nu- par H-. C’est une réaction qui n’existe pas.

\* Pour le styrène, utiliser des résultats expérimentaux pour justifier la régiosélectivité

\* Dimérisation : exemple classique

3. Limites du modèle

 3.1. Contrôle de charge

Autres interactions qui peuvent influencer la réactivité :

- interactions stériques

- interactions électrostatiques : deux charges de signes opposés s’attirent

Exemple énolate qui réagit avec H+ en contrôle de charge et MeI en contrôle orbitalaire

Etude des orbitales de la forme énole de l’éthanal : le coefficient sur le carbone a peu d’écart avec celui de l’oxygène. Si l’électrophile est chargé, O-alkylation sinon C-alkylation

Autre exemple avec le rapport de la constante de vitesse de la C-alkylation sur celle de la O-alkylation. Plus Et-X est polarisé plus le contrôle de charge est important.

La méthode des OF suppose que l’interaction électrostatique est faible. Si l’écart HO/BV devient très important, la réaction passe sous contrôle de charge.

\* Elément imposé un peu rapide, bien prévoir un second exemple

 3.2. Autres limites

Toutes les autres interactions sont négligées. Or si les orbitales vacantes BV+1 ou les orbitales occupées HO-1 sont proches en énergie, une réaction est possible.

La théorie des OF ne s’applique qu’à des réactions sous contrôle cinétique

\* Evoquer la limite par rapport au fait qu’on ne considère pas les interactions à 0 et 4 électrons

Conclusion

Contrôle orbitalaire très souvent dominant mais il faut garder à l’esprit que ce n’est pas toujours le cas et que l’on travaille ici en contrôle cinétique.

On peut également utiliser la méthode des OF pour expliquer la réactivité des réactions activées par photochimie.

\* Ouvrir sur les métaux qui représentent des cas plus compliqués (chimie du bloc d). Cette leçon peut être également abordée dans le cas de la complexation.

**Questions et commentaires généraux :**

* Pourquoi les interactions à 0 et 4 électrons ne peuvent pas être négligées ? Ces interactions jouent un rôle dans le cas du croisement des OM.



* De quel type serait un alliage Au-Ag ? La contraction lanthanide fait que r(Au)=r(Ag), ils ont le même rayon et sont miscibles en toute proportion (diagramme solide-liquide sous forme de fuseau). C’est un alliage de substitution.
* Qu’elle est la méthode utilisée sur Orbimol ? C’est une méthode semi-empirique paramétrée
* Comment appelle-t-on les réactifs qui sont utilisés dans l’exemple avec le styrène ? Réactif dur et réactif mou.



* Respecter le titre : prévision des résultats avec des exemples formels et interprétation des résultats avec des résultats expérimentaux
* Dire d’où viennent les énergies des orbitales : Orbimol ou Hückel
* Utiliser un logiciel pour représenter les orbitales

**Leçon de Chimie n°9**

|  |
| --- |
| **Titre** : Matériaux, métaux**Elément imposé** : Structure de bandes |

**Références bibliographiques :**

 [1] Marucco, JF, *Chimie des solides*, éditions EDP

 [2] Demolliens, A, *Chimie générale PC/PC\**, éditions Nathan

 [3] Arnaud, P, *Chimie physique,* éditions Dunod

 [4] Cavalier, J, *Leçons sur les alliages métalliques*, éditions Vuibert et Nony

 [5] Debray, H, *Cours élémentaire de chimie, Tome 2 Métaux,* éditions Dunod

 [6] Fosset, B, *Chimie tout-en-un PC/PC\**, éditions Dunod

 [7] Murry, G, *Métallurgie : métaux, alliages et propriétés,* éditions Dunod

**Niveau :** Licence (2ème année)

**Prérequis :**

 - Cristallographie

 - Théorie des orbitales moléculaires

**Plan :**

Introduction

Les éléments métalliques sont très nombreux mais leurs propriétés varient en fonction de leur position dans le tableau périodique. Le caractère métallique est croissant lorsqu’on descend dans une colonne et il est décroissant lorsqu’on va de la gauche à la droite du tableau.

Exemple de propriété très variable : T°f(Hg) = -39°C et T°f(W) = 3410°C

La majorité des éléments métalliques dans leur état standard ont les caractéristiques suivantes :

* Conducteur électrique et thermique
* Malléable
* Ductile
* Éclat métallique

\* Introduction pédagogique : expliquer que les propriétés chimiques sont utilisées en thermo et peuvent donc être présentées avec les diagrammes d’Ellingham. Cette leçon axée sur les propriétés physiques et mécaniques peut être mise dans un cours de matériaux

1. Métaux

 1.1. Structure cristalline

Nature de la liaison

Mailles et empilements des métaux

Variétés allotropiques

\* Expérience de la coalescence du fer en vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=UBIQUxOGEOU>

 1.2. Propriétés de conduction

 1.2.1. Structures de bandes

Structure de bande pour les trois types : isolant, semi-conducteur et conducteur

Bande des métaux alcalins

Bande des métaux alcalino-terreux

Bande des métaux de transition

\* Attention aux diagrammes, les niveaux se remplissent comme avec les OM

\* Introduire la notion de bande à l’aide de l’explication reprenant le coefficient 1/N½

 1.2.2. Conduction électrique

Résistance, résistivité et conductivité

Valeurs et évolution de la conductivité électrique en fonction de la température

 1.2.3. Conduction thermique

Electrons et phonons

Pour les métaux c’est principalement les électrons qui sont à l’origine de la conduction

Loi de Wiedemann-Franz

Valeurs

 1.3. Propriétés mécaniques

 1.3.1. Malléabilité

Comparaison malléabilité des métaux et des solides ioniques lors du décalage des couches

 1.3.2. Déformation élastique et déformation plastique

Courbe de traction d’un métal



Déformation élastique avec le module d’élasticité de Young : les atomes oscillent autour de leur position d’équilibre (Hooke)

Déformation plastique : les atomes changent de position

Courbes d’exemple (titane et aluminium)

Explication rigidité et ductilité

2. Alliages

Les métaux ne sont en général pas utilisés purs

 2.1. Formation des alliages

 2.1.1. Types d’alliages

Alliages de substitution avec les conditions nécessaires

Alliages d’insertion avec soit d’autres métaux ou métalloïdes

 2.1.2. Préparation des alliages

Fusion simultanée

Cémentation

 2.2. Exemples et propriétés des alliages

 2.2.1. Alliages Cu-Au

Alliage de substitution

Alliage CuAu de 18 carats

Avantages d’ajouter du cuivre : or trop malléable et coûteux

\* Présenter le diagramme solide-liquide de tous les composés de Cu et Au

 2.2.2. Alliages Fe-C

Alliage d’insertion

Acier, inox et fonte

Moins ductile et résistant à la corrosion

Conclusion

Dans cette leçon, que l’on a placé dans un cours sur les matériaux, on s’est intéressés aux métaux et à leurs alliages. Dans une leçon suivante, on pourrait s’intéresser aux polymères qui sont des matériaux qui possèdent des propriétés physiques et mécaniques différentes des métaux mais qui peuvent également présenter des propriétés similaires.

**Questions et commentaires généraux :**

* Pourquoi la température de fusion de l’alliage CuAu est plus faible que celle de Cu et celle de Au ? Cu et Au sont non miscibles en toute proportion, on a un eutectique avec une température de fusion plus faible.
* De quel type serait un alliage Au-Ag ? La contraction lanthanide fait que r(Au)=r(Ag), ils ont le même rayon et sont miscibles en toute proportion (diagramme solide-liquide sous forme de fuseau). C’est un alliage de substitution.
* Pourquoi la ductilité de l’acier diminue par rapport à celle du fer ? L’acier est un alliage entre un métal et un métalloïde. Les métalloïdes forment des liaisons et possèdent des orbitales p non flexible et très directionnelles. Cela rend difficile le décalage entre les couches.
* Quels sont les inconvénients de la cémentation ? Le système formé n’est pas homogène et par conséquent les propriétés ne sont pas contrôlables.
* Qu’est-ce que le niveau de Fermi ? C’est le dernier niveau occupé de la dernière bande partiellement remplie. Il y a un niveau de Fermi par métal.
* Pourquoi les métaux d ont une meilleure conductivité ? La conductivité dépend de la densité d’électrons et elle est plus importante pour les métaux d. Plus la bande est large, plus la conductivité est meilleure.
* Pourquoi obtient-on une bande ? Les niveaux minimum et maximum en énergie sont limités car on a un coefficient d’orbitale en 1/ N½qui est dû au fait qu’on a au maximum 2 interactions entre chaque OA.
* Est-ce que la loi de Wiedemann-Franz fonctionne toujours ? Cette loi ne fonctionne que si la conduction est due aux électrons et non aux phonons
* Y a-t-il un contre-exemple ? Le diamant est un bon conducteur thermique mais un mauvais conducteur électrique car la conduction se fait uniquement par phonons, elle est donc uniquement thermique. La loi de Wiedemann-Franz ne fonctionne donc pas pour cet exemple.
* Qu’est-ce que la coalescence du fer ? Il s’agit du passage du Fe(Ƴ) très compact au Fe(α) moins compact. Lorsqu’on refroidit un fil de fer qui est sous la forme Ƴ, le métal se contracte mais ensuite, on passe à la forme α qui est moins compacte et donc le métal se redilate à nouveau.
* Pourquoi l’or est jaune ? C’est dû à un effet relativiste qui implique que les orbitales sont plus proches donc la transition est plus faible et la longueur d’onde maximale d’absorption n’est pas dans l’UV comme les autres métaux mais dans le visible.
* Quelle est la définition d’un réseau ? Ensemble des points générés par une origine et 3 axes
* Quelle est la définition d’une maille ? Pavage du réseau, surface qui se reproduit et permet de retrouver le réseau
* Quelle est la définition d’une maille primitive ? Plus petite maille
* Quelle est la définition d’une maille simple ? Maille qui respecte la symétrie
* Quelle est la définition d’un motif ? Plus petite entité que l’on met dans la maille
* Expliquer le caractère métallique dans le tableau périodique ? Lorsqu’on descend dans le tableau, les orbitales sont plus grosses donc le recouvrement est plus important. Les liaisons sont moins directionnelles, les électrons délocalisés sont plus nombreux (les orbitales s sont non directionnelles). Lorsqu’on va vers la droite du tableau, on a plus d’électrons donc la délocalisation est moins facile.
* Comment se présentent les bandes pour un matériau magnétique ? Les bandes sont séparées en 2 (spin α et spin β) et sont décalées. Les parties de bandes sont donc remplies au même niveau mais avec un nombre différent pour chaque spin. Les métaux magnétiques sont Co et Ni et Fe est magnétisable.
* Quelle est l’évolution de la conductivité pour un semi-conducteur et un conducteur ? Pour un semi-conducteur, la conductivité diminue lorsque la température augmente et pour un conducteur, la conductivité augmente lorsque la température augmente.
* Ajouter des diagrammes de phase
* Développer un peu plus la déformation plastique
* Dire quelle est la bande de valence et la bande de conduction
* Pour donner des structure, on peut utiliser *cristallographie data base*