



Fiche

Résumé de la chimie de deuxième année

Filière PC

proposé sur [Tout pour CPGérer](#)

Table des matières

1	Orbitales atomiques et moléculaires	5
I	Orbitales atomiques	5
I.1	Configuration électronique	5
I.2	Relations entre diverses grandeurs	6
II	Orbitales moléculaires	7
II.1	Construction d'un diagramme d'orbitales moléculaires	7
II.2	Division en fragments	9
II.3	Prévision de la réactivité	10
2	Les complexes en chimie	11
I	Complexes en solution	11
II	Diagramme d'orbitales moléculaires	11
II.1	Interaction selon l'axe : ligand σ -donneur	11
II.2	Ligands π -donneur et accepteur	12
III	Cycles catalytiques	13
III.1	Structure	13
III.2	Processus élémentaires	13
III.3	Polymères	13
3	Thermochimie	14
I	Le premier principe de la thermochimie	14
II	Enthalpie libre : deux visions	15
II.1	Potentiel chimique	15
II.2	Enthalpie libre de réaction	15
II.3	Lien entre les deux visions	16
III	Les équilibres chimiques	16
III.1	Calcul de variance	17
III.2	Équilibre et influence sur l'équilibre	17
III.3	Les ruptures d'équilibres	18
IV	Notions spécifiques	19
V	Théorie de l'état de transition	20
V.1	Équation d'Eyring	20
V.2	Parallèles avec la loi d'Arrhenius	20
V.3	Enthalpie et entropie d'activation	20
4	Thermodynamique et cinétique électrochimique	21
I	Thermodynamique des réaction d'oxydo-réduction	21
I.1	Relation de Nernst	21
I.2	Thermodynamique d'une pile	22
II	Cinétique des réactions d'oxydo-réduction	22
II.1	Tracé des courbes courant-potentiel	22
II.2	Pile électrochimiques et électrolyseurs	24

5 Cinétique en réacteur ouvert	26
I Présentation des outils	26
I.1 Les différents débits utilisés	26
I.2 Lorsqu'une réaction se produit	27
II Bilans de matière	27
II.1 Aspect cinétique	27
II.2 Aspect thermodynamique	27
III Les deux types de réacteur étudiés	28
III.1 Le réacteur parfaitement agité en régime continu	28
III.2 Le réacteur piston	29
III.3 Outils pour les deux réacteurs	29
6 Diagrammes binaires isobare liquide-vapeur	30
I Principe de tracé d'un diagramme : Courbes d'analyse thermique	30
II Les différents types de miscibilité	31
II.1 Miscibilité totale	31
II.2 Miscibilité nulle	32
II.3 Miscibilité partielle	33
III Applications	33
III.1 Détermination de la composition d'un mélange	33
III.2 Distillations	35
7 Conseils généraux en chimie organique	37
I Rédaction des questions incontournables	37
I.1 Mécanismes	37
I.2 Carbones asymétriques	37
II Comprendre la chimie : effet mésomère et inductif	38
III Spectroscopie	39
8 Réaction de Diels-Alder	40
I Présentation	40
I.1 Bilan	40
I.2 Vocabulaire et particularités	40
II Régiosélectivité	40
III Stéréosélectivité	41
III.1 Stéréospécificité	41
III.2 Règle de l'endo	41
9 Réactivité nucléophile des énolates	42
I Formation des énolates	42
II Réactions impliquant des énolates	43
II.1 Réactivité des énolates	43
II.2 Alkylation	43
II.3 Aldolisation	43
II.4 Crotonisation	43
II.5 Réaction de Michael ou addition 1,4	44
10 Additions nucléophiles suivies d'éliminations	45
I Réactivité des dérivés d'acide	45
II Synthèse de dérivés d'acide carboxylique	45
II.1 Synthèse des esters	45
II.2 Synthèse des amides	46
III Retour à l'acide carboxylique	46
III.1 A partir d'un ester	46
III.2 A partir des amides	46
IV Applications	46
IV.1 Polymérisation	46
IV.2 Acides aminés et liaison peptidique	46

11	Addition sur les hydrocarbures insaturés	48
I	Création d'alcools à partir d'alcènes	48
I.1	Hydratation	48
I.2	Hydroboration	48
II	Hydrogénation	48
12	Conversion par oxydo-réduction	49
I	Réduction des doubles liaisons carbone-oxygène	49
I.1	Réduction des esters	49
I.2	Chimiosélectivité de la réduction	49
I.3	Réaction d'un organomagnésien sur un ester	49
II	Epoxydation des alcènes	50
III	Ouverture d'époxydes	50

Mode d'emploi

Dans chaque chapitre vous trouverez des encadrés de différentes couleurs :

- Vert pour les rappels de PCSI
- Bleu pour les définitions / notations
- Gris pour le cours
- Rouge pour les méthodes



De l'espace est volontairement placé afin que vous puissiez rajouter vos remarques.

Orbitales atomiques et moléculaires

I Orbitales atomiques

I.1 Configuration électronique

Atomes polyélectroniques et nombres quantiques

$$\text{Résolution équation de Schrödinger : } \Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \quad (1.1)$$

La fonction d'onde Ψ_{n,l,m_l} est qualifiée d'orbitale atomique (OA). La fonction $R_{n,l}(r)$ décrit l'extension spatiale de l'OA (son rayon). La fonction $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ décrit la forme de l'orbitale.

Il existe quatre nombres quantiques pour décrire un électron dans une orbitale :

- n : nombre quantique principal : n entier naturel non nul ;
- l : nombre quantique secondaire : l entier entre 0 et $n - 1$ (inclus).

Valeur de l	0	1	2	3
Notation	s	p	d	f

- m_l (noté aussi m) : nombre quantique magnétique : entier compris entre $-l$ et l (inclus) ;
- m_s : nombre quantique magnétique de spin : deux valeurs possibles : $\pm 1/2$.

Donner la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental**Énoncé des règles :**

- *Principe d'exclusion de Pauli* : Deux électrons diffèrent par au moins un nombre quantique.
- *Règle de Klechkovski* : On remplit les orbitales par ordre croissant d'énergie, c'est-à-dire par ordre de $n + l$ croissant. Pour deux orbitales ayant des valeurs de $n + l$ identiques, on remplit d'abord l'orbitale avec le n le plus petit.

 Question sur la configuration électronique

- S'il vous est demandé de donner la configuration électronique d'un atome (ou d'un ion) sans justifier, alors simplement écrire : « Par le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkovski, la configuration électronique de ... à l'état fondamental est ... »
- S'il vous est demandé de justifier : il faut énoncer les règles.

Configuration électronique des ions :

- Pour les anions, on ajoute des électrons selon les règles précédentes.
- Pour les cations, on enlève les électrons en commençant par la valeur de n la plus grande, et pour une même valeur de n , on commence par les électrons de nombre quantique l le plus grand.



Notamment pour les métaux, on ne suit pas la règle de Klechkovski.

Exceptions à la règle de Klechkovski

Règle de Hund : Pour une configuration électronique donnée, la configuration la plus stable est celle qui maximise le spin.



Cette règle va surtout servir dans les orbitales moléculaires et la direction des spin.

I.2 Relations entre diverses grandeurs**Relation entre grandeurs**

Rayon des orbitales de valence :

- *Évolution* : Le rayon d'une orbitale de valence diminue le long d'une ligne, mais augmente fortement dans une colonne.

Electronégativité :

- *Définition* : C'est l'aptitude d'un atome à attirer les électrons d'une liaison.
- *Évolution* : L'électronégativité augmente vers le haut et la droite du tableau périodique.

Énergie des orbitales :

- *Évolution* : L'énergie d'une orbitale atomique diminue le long d'une ligne.
- *Lien important* : Plus un atome est électronégatif, plus ses orbitales de valence sont basses en énergie.

Polarisabilité :

- *Définition* : La polarisabilité est l'aptitude d'un atome à déformer son nuage électronique sous l'action d'un champ électrique.
- *Évolution* : Plus le rayon de l'atome est grand, plus il est polarisable. Donc la polarisabilité augmente en allant vers le bas du tableau, et diminue en allant vers la droite du tableau.

II Orbitales moléculaires

II.1 Construction d'un diagramme d'orbitales moléculaires

Règles de construction

1. Placer les orbitales atomiques : Soit les énergies sont données, soit il faut le faire qualitativement. Pour comparer les énergies d'une même orbitale mais sur deux atomes différents : celui ayant l'électronégativité la plus grande a l'énergie la plus basse.
2. Quelles orbitales interagissent ? Deux orbitales interagissent si elles ont les mêmes symétries (= recouvrement non nul) et un écart énergétique faible ($\Delta E < 15$ eV)
3. Quel type de recouvrement font-elles ? On appelle σ (sigma) un recouvrement axial (selon l'axe de la liaison) et π (pi) un recouvrement latéral (perpendiculaire à l'axe de la liaison). Un recouvrement σ sera toujours plus fort que π .
4. Comment placer les énergies des orbitales ? L'énergie de stabilisation (et de déstabilisation) est proportionnelle à $S^2/\Delta E$, avec S le recouvrement entre deux orbitales, et ΔE la différence d'énergie entre les deux orbitales atomiques. De plus, l'énergie de déstabilisation est toujours plus grande que l'énergie de stabilisation.
5. Quelle est la forme de ces orbitales moléculaires ? Le coefficient d'une OA dans un OM est d'autant plus grand que l'énergie de cette OA est proche de l'énergie de l'OM.
6. On place les électrons en allant du bas vers le haut du diagramme d'orbitales moléculaires.

Indice de liaison

On définit l'indice de liaison i comme ceci :

$$i = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}}{2} \quad (1.2)$$

Par « nombre d'électrons liants », il faut comprendre nombre d'électrons dans des orbitales liantes.

Diagramme corrélé

Un diagramme est dit corrélé si l'on ne peut pas négliger l'interaction entre les orbitales s et p .

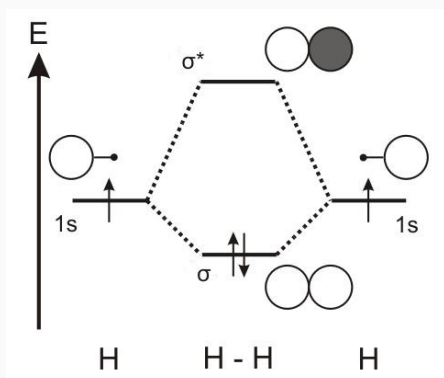
En termes de symétrie, il peut y avoir interaction entre l'orbitale s et l'orbitale p selon l'axe de la liaison.

Le critère pour savoir si le diagramme est corrélé est alors énergétique : il faut que la différence soit plus petite que 15 eV pour que le diagramme soit corrélé.

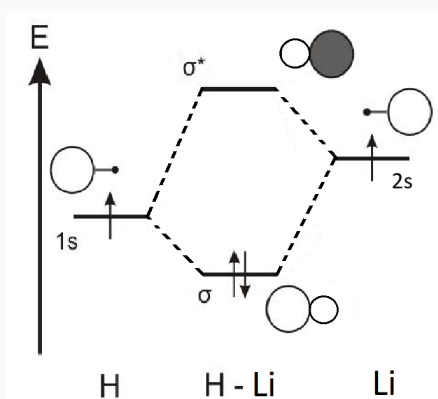
- Exemples typiques de molécules avec un diagramme corrélé : CO, CN, N₂.
- Exemples typiques de molécules avec un diagramme non-corrélé : O₂, F₂.

Présentation de divers exemples

 Prenez bien le temps d'analyser ces diagrammes, ils doivent pouvoir être refait sans problèmes.



(a) Diagramme d'orbitales moléculaires du dihydrogène H_2



(b) Diagramme d'orbitales moléculaires de LiH

FIGURE 1.1 – Diagrammes d'OM simples

Ce que le correcteur va regarder :

- L'énergie de déstabilisation est plus grande que l'énergie de stabilisation.
- Dans l'orbitale σ de LiH , la contribution de H est plus grande que celle de Li .

II.3 Prédiction de la réactivité

Prédiction de la réactivité

Nucléophile / électrophile : Dans le cas d'une réaction entre deux molécules, l'interaction HO-BV de plus faible énergie est celle qui mène au produit majoritaire sous contrôle frontalier / contrôle orbitalaire. La molécule interagissant avec sa HO est le nucléophile et celle interagissant avec sa BV est l'électrophile.

Dans le cas de réactions en compétition, c'est la réaction avec le plus faible écart HO-BV qui donnera le produit majoritaire.

Régiosélectivité :

L'atome de plus grand coefficient en valeur absolue dans la HO du nucléophile se lie à l'atome de plus grand coefficient en valeur absolue dans la BV de l'électrophile.

Sur une représentation des orbitales, l'atome avec le plus gros lobe de la HO du nucléophile se lie avec l'atome avec le plus gros lobe dans la BV de l'électrophile.

Stéréosélectivité :

L'approche privilégiée des réactifs est celle qui maximise le recouvrement entre les orbitales frontières réactives.

Contrôle de charge ou contrôle frontalier ?

Deux cas :

- On vous donne les réactifs, leurs orbitales et on suppose que l'on est sous contrôle frontalier. (*La plupart des cas*)
 1. Calculer les deux différences d'énergie HO-BV et trouver la plus petite.
 2. Trouver le plus gros coefficient en valeur absolue (ou le plus gros lobe) des orbitales choisies des deux molécules.
 3. Ce sont ces deux atomes qui vont se lier et créer l'isomère majoritaire.
 - On vous donne les réactifs, le produit et on vous demande de trouver le type de contrôle.
 1. Supposer que vous êtes sous contrôle frontalier. Appliquer la méthode précédente.
 2. Si le produit prédit n'est pas le même que le produit formé, l'hypothèse de contrôle frontalier est fausse.
 3. Supposer que l'on est sous contrôle de charge.
 4. Trouver la charge positive la plus grande, de même pour la charge négative.
 5. Ces deux atomes vont se lier et créer un isomère. Vérifier si c'est bien le bon produit
- !! Si le concepteur du sujet s'embête à mettre les charges partielles, c'est certainement pour les utiliser ...

I Complexes en solution

 Les techniques de chimie des solutions sont détaillées dans la fiche de chimie des solutions ([lien](#))

Constante de formation d'un complexe

β_n est la constante d'équilibre de la réaction suivante et est appelée constante de formation **globale**.

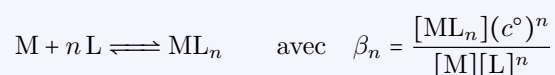


Diagramme de prédominance

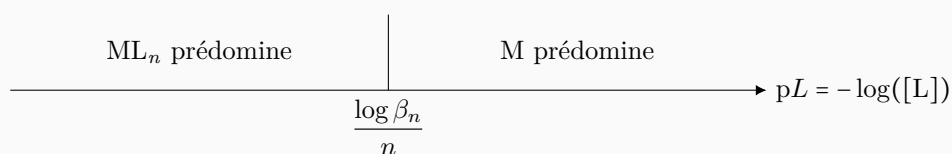


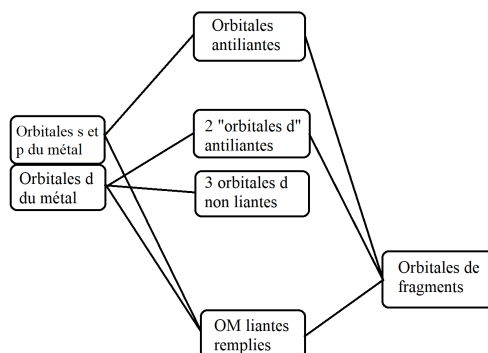
FIGURE 2.1 – Diagramme de prédominance

II Diagramme d'orbitales moléculaires

II.1 Interaction selon l'axe : ligand σ -donneur

Lorsqu'un ligand vient se lier au métal, il crée une liaison covalente, autrement dit une liaison σ . Comme c'est le ligand qui apporte les électrons pour faire la liaison, le ligand est alors appelé σ -donneur.

Dans une géométrie octaédrique, seules les deux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} font des recouvrement σ non nuls. On assiste alors à une différence d'énergie dans le diagramme orbitalaire qui peut se résumer de la manière suivante :

FIGURE 2.2 – Simplification du diagramme orbitalaire d'un complexe octaédrique ML_6

II.2 Ligands π -donneur et accepteur

Ligands π -donneur et accepteur

Lorsqu'un ligand peut faire une interaction π entre une des trois orbitales d qui n'a pas réagi et une de ses orbitales, alors si l'orbitale du ligand est

- pleine : le ligand est appelé π -donneur ;
- vide : le ligand est appelé π -accepteur.

Résumé des interactions des ligands π -accepteur

Ligand	Géométrie	Définition	
		σ -donneur	π -accepteur
		Interaction σ entre le métal et une orbitale pleine de L	Interaction π entre le métal et une orbitale <u>vide</u> de L
		Diagramme énergétique	Diagramme énergétique
H_2	$\pi - \begin{array}{c} H \\ \\ H \end{array}$		
CO	$\pi - C \equiv O$		
C_2H_4 éthylène	$\pi - \begin{array}{c} H_2C \\ \\ CH_2 \end{array}$		

Pour ces ligands π -accepteur, la liaison est très affaiblie par la complexation, c'est-à-dire plus longue et plus réactive.

Cet effet provient majoritairement de la rétro-donation du métal dans une orbitale vide, ce qui vient « peupler » cette orbitale vide donc antiliante.

III Cycles catalytiques

III.1 Structure

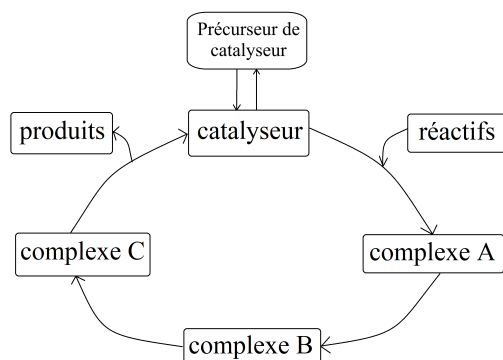


FIGURE 2.3 – Structure habituelle d'un cycle catalytique

Le bilan des espèces entrantes et sortantes du cycle permet d'obtenir l'équation de la réaction.

III.2 Processus élémentaires

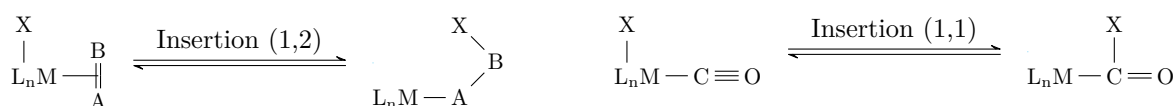
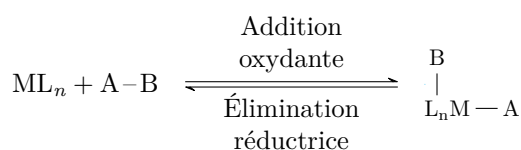
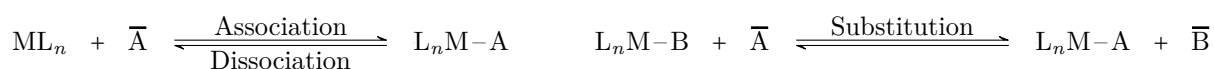


FIGURE 2.4 – Équation-bilan des processus élémentaires. A, B et X représentent des atomes quelconques.

Remarque : Les étapes inverses des insertions sont appelées désinsertion (1,2) ou β -élimination.

III.3 Polymères



FIGURE 2.5 – Représentation des polymères

I Le premier principe de la thermochimie

Etat standard de référence

Définition : C'est, sous P° et T K, la phase thermodynamiquement stable de cet élément.

Question : Justifier que $\Delta_f H^\circ(\dots) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Réponse :  ... est l'état standard de référence de l'élément ..., donc son enthalpie standard de formation est nulle.

Calculer une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

Plupart des cas : Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \quad (3.1)$$

avec ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i et $\Delta_f H_i^\circ$ est l'enthalpie standard de formation de i .

Cas rare : Si on a pas toutes les enthalpies standard de formation, mais on a des données de dissociation de liaison et autres, on peut alors utiliser un cycle thermodynamique pour effectuer le calcul.

On écrit un chemin fictif, avec lequel on a les données à chaque fois, afin de passer des réactifs aux produits. Finalement, ce que l'on cherche sera égal à la somme des enthalpies associées à toutes ces réactions.

Signe de l'enthalpie standard de réaction

Via un premier principe en isobare (sans échauffement) : $Q_p = \Delta H = \Delta_r H^\circ \times \xi$.

Signe de $\Delta_r H^\circ$	Influence sur l'extérieur	Type de réaction
Positif (> 0)	$Q_p > 0$: la réaction consomme l'énergie fournie par l'extérieur (T diminue)	endothermique
Négatif (< 0)	$Q_p < 0$: la réaction cède de l'énergie fournie à l'extérieur (T augmente)	exothermique

Approximation d'Ellingham

Approximation d'Ellingham : On considère que toutes les enthalpies standard de réaction (et de formation) sont indépendantes de la température. *Ceci vaut aussi pour les entropies standard de réaction.*

Calcul d'une température de flamme

1. Écrire la réaction et faire un tableau d'avancement. *La réaction sera quasiment systématiquement totale (car combustion).*
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.
3. On décompose $\Delta H = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauffement}}$. C'est comme si on faisait d'abord la réaction puis que l'on réchauffait les produits formés.
4. $\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta_r H^\circ \times \xi$ ($\xi = n_{\text{limitant}}$ si réaction totale).
5. $\Delta H_{\text{échauffement}} = \sum_i n_i c_{p,i}^\circ \Delta T$ (dans son cas le plus simple)

Attention aux changements d'état et aux composés qui n'interviennent pas dans la réaction mais qu'il faut quand même réchauffer (le plus souvent le diazote).

6.  Par le premier principe en isobare et vu que la transformation est adiabatique (combustion rapide dans l'air) : $\Delta H = Q_p = 0$.
En déduire T_f .

II Enthalpie libre : deux visions

L'enthalpie libre G est définie selon la relation suivante :

$$G = H - TS \quad (3.2)$$

II.1 Potentiel chimique

Une première vision possible est que G dépende de T , P et des quantités de matière n_i .

Formulaire 1

Définition du potentiel chimique :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3.3)$$

Expression du potentiel chimique (formule générale) :

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \quad (3.4)$$

II.2 Enthalpie libre de réaction

Une autre vision est que G dépende de T , P et de l'avancement ξ .

Formulaire 2

Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (3.5)$$

avec : (loi de Hess)

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ \quad (3.6)$$

Calcul de la constante d'équilibre K° :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \quad (3.7)$$

Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ (calcul) :

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad (3.8)$$

Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ (sens) :

$$\Delta_r G d\xi = -T \delta S_{\text{créé}} \leq 0 \quad (3.9)$$

Interprétation du signe de l'entropie standard de réaction

- Si $\Delta_r S^\circ > 0$ alors le désordre augmente, donc sûrement le nombre de moles de gaz.
- Si $\Delta_r S^\circ < 0$ alors le désordre diminue, donc sûrement le nombre de moles de gaz.

Réaction dans le sens direct ou indirect

Via l'équation (3.9), on déduit :

Signe de $\Delta_r G$	Sens de la réaction
Négatif (< 0)	sens direct : réactifs $\longrightarrow$ produits
Positif (> 0)	sens indirect : réactifs $\longleftarrow$ produits
Nul ($= 0$)	équilibre

II.3 Lien entre les deux visions**Formulaire 3 (un peu moins utile)**

Lien entre enthalpie libre de réaction et potentiel chimique :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (3.10)$$

dans les conditions standards :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad (3.11)$$

III Les équilibres chimiques

Pour aborder un sujet de thermodynamique, il faut faire un tableau d'avancement ! De plus, il faut rajouter une colonne « total gaz » à droite de votre tableau d'avancement.

III.1 Calcul de variance

Intensive ou extensive

Variable extensive : Leur valeur est proportionnelle à la taille du système défini par sa masse, son volume, sa quantité de matière, ... (ex : U , H , V , ...)

Variable intensive : Leur valeur est indépendante de la taille du système. (ex : P , T , ...)

Variance

Définition : La variance est le nombre nécessaire et suffisant de **variables intensives indépendantes** dont l'expérimentateur doit fixer la valeur pour atteindre l'équilibre.

Calcul de la variance :

- X est le nombre de variables intensives qui décrivent le système à l'équilibre : P , T et x_i la fraction molaire de chaque constituant physico-chimique B_i ;
- Y est le nombre de relations indépendantes entre les X variables intensives ;
- on définit alors la variance V comme $V = X - Y$

Quelles sont les relations dans Y ? (du plus fréquent au plus rare)

- Équilibre dans le système (réaction ou constituant à l'équilibre entre deux phases) : $K^\circ = \dots$ (en fonction des x_i)
- Nombre de phases : $\sum_i x_i = 1$ dans une phase.



C'est rarement précisé, mais chaque solide possède sa propre phase s'ils sont non miscibles.

Simplification : Calcul qui marche assez souvent :

- X est le nombre de constituant + 2 (P et T) ;
- Y est le nombre d'équilibres du système + le nombre de phases

III.2 Équilibre et influence sur l'équilibre

Trouver le rendement d'une réaction

Définition du rendement : Quantité produite avec l'avancement sur la quantité maximale possible (comme si la réaction était totale). Souvent du type ξ/n .

Ensuite, il faut remplacer l'avancement ξ par le rendement ρ

Finalement, il faut remplacer ces quantités de matières dans l'expression de la constante d'équilibre, en utilisant la plupart du temps la loi de Dalton qui nous dit que $P_i = x_i P_{tot} = \frac{n_i}{n_{tot,gaz}} P_{tot}$ (d'où l'utilité de la colonne « total gaz »), et isoler le rendement ρ .

Influence de la température

Question : Commenter les choix industriels de température. OU. La réaction est-elle favorisée à basse ou à haute pression ?

Énoncé de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (3.12)$$

 Ne pas oublier le carré. Il se retrouve par homogénéité.

Rédaction influence de la température

$\Delta_r H^\circ < 0$ alors, par la loi de Van't Hoff $\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$. Ainsi, une augmentation de température diminuera K° . Ainsi, la réaction est favorisée à basse température (resp. haute température pour une réaction endothermique).

Si la réaction est exothermique, c'est favorisée à basse température, et que l'on travaille à haute température, c'est pour des raisons cinétiques (cf loi d'Arrhenius).

Influence de la pression ou de l'ajout d'un gaz inerte

Question : Quelle est l'influence d'une augmentation de pression, à température constante, sur cet équilibre ?

Rédaction influence de la pression

On part d'une situation d'équilibre donc $K^\circ = Q_r$.

On a $Q_r = \dots$ (avec P au dénominateur ou au numérateur).

Ainsi, si P augmente à T fixée alors : $K^\circ(T) = \text{cte}$ et Q_r augmente ou diminue. Alors $Q_r < \text{ou} > K^\circ(T)$, donc, vu que $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$, on a $\Delta_r G < \text{ou} > 0$ donc la réaction se fait dans le sens (in)direct (car $\Delta_r G \times d\xi \leq 0$).

Tip : Il est possible de vérifier votre raisonnement via la loi de Le Châtelier : Si P augmente, alors on va dans le sens d'une diminution du nombre de gaz.

 Ne pas utiliser directement cette loi, il faudra toujours la démontrer avec la rédaction ci-dessus !

Remarque : En utilisant la loi de Van't Hoff, et la rédaction suivante, on obtient la réponse à la question *Quelle est l'influence d'une augmentation de température, à pression constante, sur cet équilibre ?*. Q_r est inchangé, mais K° change.

III.3 Les ruptures d'équilibres

Il y a rupture d'équilibre si on ne peut pas atteindre l'équilibre par manque de réactif. Pour cela, il faut forcément un équilibre hétérogène !

Les exemples les plus communs :



Rupture d'équilibre

Question : Déterminer la composition finale du système si $n = \dots$ ou si $n = \dots$. Indiquer si l'état final est un état d'équilibre ou non.

Méthode :

1. Faire un tableau d'avancement.
2. Calculer, à partir du tableau d'avancement, l'avancement maximal ξ_{max} possible pour cette réaction.
3. Calculer l'avancement ξ_{eq} qui permet d'atteindre l'équilibre.
4. Deux cas :
 - si $\xi_{eq} > \xi_{max}$, on a rupture d'équilibre. Ainsi, on peut calculer les quantités de matières finales en remplaçant l'avancement ξ par ξ_{max} . On peut alors calculer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ qui sera non nulle (hors d'équilibre).
 - si $\xi_{eq} < \xi_{max}$, on atteint l'équilibre. Tout découle immédiatement en remplaçant ξ par ξ_{eq} .

IV Notions spécifiques

Ces notions seront plus claires avec un exercice, mais tombent rarement (malgré qu'elles soient enfin au programme).

Osmose

Soit A le solvant et B le soluté. Compartiment 1 : solvant pur. Compartiment 2 : solvant + soluté.

1. Écrire le potentiel chimique de chaque compartiment :

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_A^\circ + V_m(P_1 - P^\circ) \\ \mu_2 &= \mu_A^\circ + V_m(P_2 - P^\circ) + RT \ln(x_A)\end{aligned}$$

2. La situation est à l'équilibre donc $\mu_1 = \mu_2$.
3. Or, $x_A = 1 - x_B$, avec $x_B \ll 1$ (c'est un soluté). Faire un DL.
4. Et $\frac{x_B}{V_m} = \frac{n_B}{n_A + n_B} \times \frac{n_A}{V} \simeq \frac{n_B}{V} = C_B$, car $n_A + n_B \simeq n_A$.
5. On trouve finalement la loi de Van't Hoff : $\Pi = P_2 - P_1 = RTC_B$.

Remarque (écrits Ulm) : pour un polymère la masse molaire utilisée sera la masse molaire moyenne en nombre.

Effet chélate

Enoncé : Les complexes contenant un ligand polydentate est plus stable qu'un complexe qui contient un nombre équivalent de ligands monodentates équivalents.

Preuve : Les liaisons étant les mêmes que ce soit polydentate ou monodentate, ce n'est pas un effet enthalpique. C'est un effet entropique : en formant le complexe polydenté, on libère plus de molécules que l'on consomme, donc on augmente le désordre.

V Théorie de l'état de transition

V.1 Équation d'Eyring

L'équation d'Eyring est :

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{k_B T}\right) \quad (3.13)$$

avec $\Delta_r G^\ddagger$ l'enthalpie libre d'activation, κ une constante d'homogénéité, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, et T la température.

⚠ Particularités

- Les grandeurs d'activation $\Delta_r G^\ddagger$, $\Delta_r H^\ddagger$ et $\Delta_r S^\ddagger$ sont à différentier des grandeurs de réaction $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. Les grandeurs d'activation expriment la différence de cette grandeur entre l'état de transition et les réactifs, alors que les grandeurs de réactions expriment une différence entre les produits et les réactifs.
- Parfois la constante κ n'est pas évoquée, en effet $k_B T/h$ est en s^{-1} , donc cette constante κ n'est utile que pour des lois de vitesse d'ordres différents de 1.

V.2 Parallèles avec la loi d'Arrhenius

Pour déterminer l'énergie d'activation, il faut calculer $\frac{\partial \ln(k)}{\partial T}$ dans les deux cas. Alors :

$$E_a = \Delta_r H^\ddagger + RT \quad (3.14)$$

Pour déterminer le facteur pré-exponentiel, il faut remplacer l'expression de $\Delta_r H^\ddagger$ dans l'équation d'Eyring.

V.3 Enthalpie et entropie d'activation

V.3.a Trouver la valeur

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{\kappa k_B}{h}\right) + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{R} \frac{1}{T}$$

Régression linéaire de $\ln\left(\frac{k}{T}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

V.3.b Interprétation

L'enthalpie interprète la rupture (ou la création) de liaisons, car c'est une mesure d'énergie. L'entropie interprète plutôt le changement du nombre de molécules, vu que c'est une mesure du désordre.

Exemple sur la S_N2 :

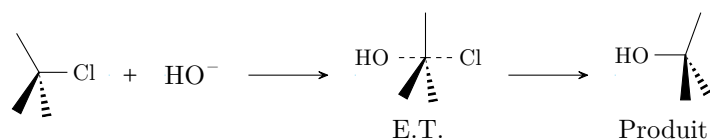


FIGURE 3.1 – Formation de l'état de transition d'une substitution nucléophile bimoléculaire

- *Enthalpie* : On est en train de former une liaison entre un carbone et un oxygène, et on casse une liaison entre un carbone et un chlore. Il faudrait savoir quelle liaison est la plus forte pour connaître le signe de l'enthalpie d'activation.
- *Entropie* : On passe de deux molécules à une molécule : on diminue le désordre, $\Delta_r S^\ddagger < 0$.

Thermodynamique et cinétique électrochimique

I Thermodynamique des réaction d'oxydo-réduction

I.1 Relation de Nernst

Relation de Nernst

Dans le cas d'une réaction $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$, on écrit :

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT \ln(10)}{n\mathcal{F}} \log \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) \quad (4.1)$$

A adapter s'il y a des ions H^+ qui interviennent.

On pose souvent : $\varepsilon = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \simeq 0.06 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$.

Enthalpie libre électrochimique

Pour une demi-équation $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$:

$$\Delta_r G^\circ = n\mathcal{F}E^\circ(\text{Ox/Red}) \quad (4.2)$$

 Souvent les demi-équations sont écrites dans le sens $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$, il faut alors écrire $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}E^\circ(\text{Ox/Red})$

Utilité de cette formule

On peut calculer n'importe quelle donnée, comme un potentiel standard inconnu ou une constante de réaction. Par exemple, si on a :

$$\text{réaction 1} = \text{réaction 2} - \text{réaction 3}$$

alors on aura

$$\Delta_r G^\circ_{\text{réaction 1}} = \Delta_r G^\circ_{\text{réaction 2}} - \Delta_r G^\circ_{\text{réaction 3}}$$

Cela fonctionne avec n'importe quelle combinaison linéaire de réactions.

Rappel : pour une réaction sans électrons on a $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$.

I.2 Thermodynamique d'une pile

Tension à vide et enthalpie libre

On montre que :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e \quad (4.3)$$

avec e la mesure de la tension de la pile ($e = E_{\oplus} - E_{\ominus}$).

Dans les conditions standards, on a :

$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}e^\circ \quad (4.4)$$

avec e° la tension à vide de la pile.

II Cinétique des réactions d'oxydo-réduction

II.1 Tracé des courbes courant-potentiel

Convention

L'intensité anodique, liée à une réaction d'oxydation, sera prise comme positive et l'intensité cathodique, liée à une réaction de réduction, sera prise comme négative.

Montage à trois électrodes

Le montage à trois électrodes contient :

- Une électrode de référence, dont le potentiel est connu,
- Une électrode de travail dont on mesure la différence de potentiel avec l'électrode de référence,
- Une contre-électrode ou électrode auxiliaire qui permet de fermer le circuit pour que le courant puisse circuler, sans traverser l'électrode de référence.

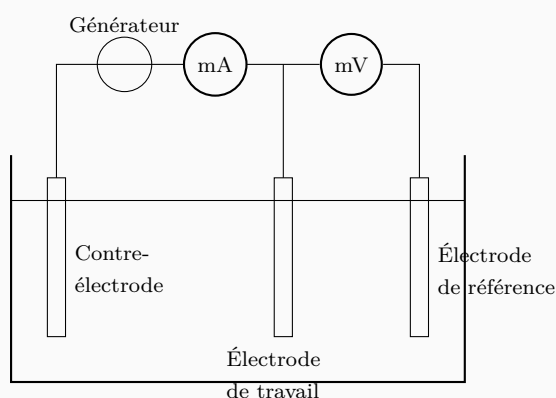


FIGURE 4.1 – Montage à trois électrodes pour le tracé de courbes $i - E$

Un montage à deux électrodes comme en potentiométrie n'est pas possible, car il ne faut pas faire passer de courant dans l'électrode de référence, sinon son potentiel change, donc le « zéro » change tout le temps, ce qui n'est pas souhaitable.

Système rapide ou lent

Un système (couple oxydant-réducteur / électrode) est

- rapide si pour $E \neq E_{eq}$, $i \neq 0$.
- lent sinon. Il existe un surpotentiel à ajouter afin que l'intensité devienne non nul.

avec E_{eq} le potentiel d'équilibre (= de Nernst).

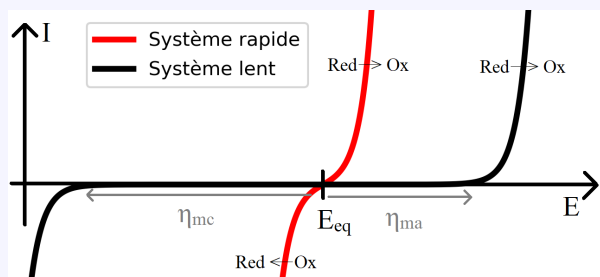


FIGURE 4.2 – Courbes intensité-potential d'un couple rapide et d'un couple lent

Ici η_{ma} et η_{mc} sont respectivement les surpotentiels minimaux anodiques et cathodiques, mais souvent par souci de simplicité elles ne seront marquées que η_a et η_c .

Remarque : les surpotentiels anodiques sont toujours positifs et les surpotentiels cathodiques sont toujours négatifs.

Comment tracer une courbe $i - E$?

1. Identifier toutes les espèces électroactives, sans oublier le solvant et le métal constituant l'électrode ;
2. Faire l'inventaire de toutes les réactions anodiques puis cathodiques :

Pour chaque couple :

- Rechercher les informations thermodynamiques (E° , concentrations) puis les informations cinétiques (η_a ou η_c).
- Appliquer la loi de Nernst pour chaque couple.

Remarque : Si vous n'avez pas d'informations sur les concentrations, prenez simplement les potentiels standards.

- Le moment où la courbe commencera à décoller est $E_{Nernst} + \eta_a$ ou c

3. Tracer les vagues correspondantes :

- Si solvant ou matériau de l'électrode : exponentielle
- Si soluté : présence d'un palier de diffusion, en faisant attention à leur hauteur ;

4. Faire la somme de toutes les courbes.

II.2 Pile électrochimiques et électrolyseurs

II.2.a Approche théorique

Courbes $i - E$ d'une pile et d'un électrolyseur

Pour une pile :

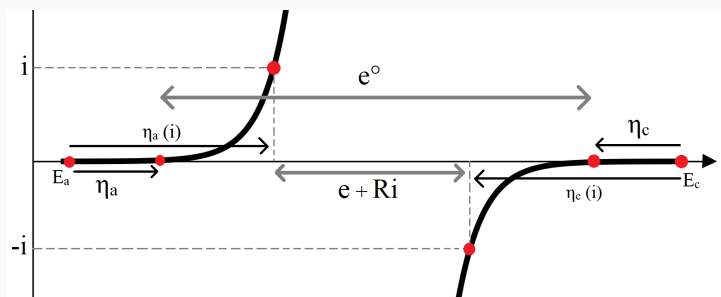


FIGURE 4.3 – Courbe intensité-potential pour une pile

Pour un électrolyseur :

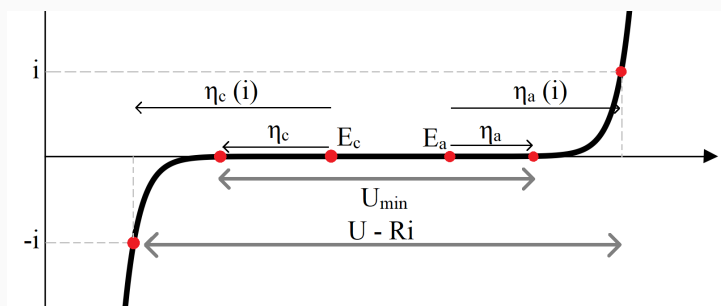


FIGURE 4.4 – Courbe intensité-potential pour un électrolyseur

Avec E_a le potentiel de Nernst de l'anode, E_c celui de la cathode, η_a le surpotentiel minimal anodique, η_c le surpotentiel minimal cathodique, $\eta_a(i)$ le surpotentiel anodique nécessaire pour avoir un courant i qui circule (de même pour $\eta_c(i)$).

Comparaison des deux procédés

	Pile	Électrolyseur
Type de réaction	Spontanée : suit la règle du gamma	Non spontanée
Énergie	La pile fournit de l'énergie à l'extérieur	C'est nous qui apportons l'énergie pour faire la réaction
Tension à vide	$e^\circ = E_c - E_a + \eta_c - \eta_a$	$U_{\min} = E_a - E_c + \eta_a - \eta_c$
Tension en fonctionnement	$e = E_c - E_a + \eta_c(i) - \eta_a(i) - Ri$	$U = E_a - E_c + \eta_a(i) - \eta_c(i) + Ri$
Retenir facilement ces formules	Tout tendra à diminuer la tension finalement récupérée	Tout vous poussera à apporter encore plus d'énergie (de tension)

TABLEAU 4.1 – Comparaison pile et électrolyseur

II.2.b Rendement faradique et masse de combustible

Rendement faradique

$$\rho_F = \frac{\text{intensité servant à l'obtention du produit}}{\text{intensité totale}} = \frac{i_{\text{utile}}}{i_{\text{totale}}} \quad (4.5)$$

Visualisation sur les courbes $i - E$:

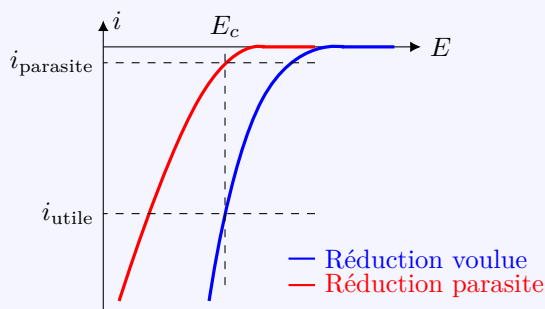


FIGURE 4.5 – Courbe intensité-potentiel illustrant le rendement faradique

Ici, on a $\rho_F = \frac{i_{\text{utile}}}{i_{\text{utile}} + i_{\text{parasite}}}$

Calculer une masse de réactif consommé ou de produit déposé

On utilise deux expressions de la charge totale

$$i \times \Delta t = Q = n_e \mathcal{F} = n_{ech} n_{\text{réactif}} \mathcal{F} = \frac{n_{ech} m \mathcal{F}}{M_{\text{réactif}}}$$

avec :

- i est l'intensité utile (donc souvent l'intensité totale, sauf si le rendement faradique est inférieur à 100 %)
- Δt est le temps
- n_e est la quantité de matière d'électrons qui ont réagi
- n_{ech} est le nombre d'électrons échangés dans l'équation $\text{Ox} + n_{ech} e^- = \text{Red}$
- $M_{\text{réactif}}$ est la masse molaire du réactif.

Il faut comprendre l'idée de cette méthode, afin de pouvoir l'adapter à chaque exercice.

Cinétique en réacteur ouvert

I Présentation des outils

I.1 Les différents débits utilisés

Les différents débits utilisés

- le débit molaire : quantité de matière par unité de temps, noté dans la suite F ;
- le débit massique : masse par unité de temps, noté dans la suite Q_m ;
- le débit volumique : volume par unité de temps, noté dans la suite Q .

Relations entre ces différents débits

- $\rho \times Q = Q_m$, avec ρ la masse volumique du fluide ;
- $M \times F = Q_m$, avec M la masse molaire ;
- $C \times Q = F$, avec C la concentration d'une espèce.

On se placera toujours dans le cas où :

- stationnaire :

Le débit massique total d'entrée est égal au débit massique total de sortie.

- les fluides sont des liquides ($\rho = \text{cst}$) : le débit volumique se conserve.

Bilan de matière sur une opération unitaire

Pour une opération unitaire, si on a A , B et C des débits massiques, et w_A , w_B et w_C des fractions massiques en un certain composé.

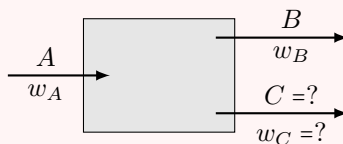


FIGURE 5.1

- Pour déterminer C : conservation du débit massique : $A = B + C$
- Pour déterminer w_C : conservation du débit massique en ce composé : $w_A \times A = w_B \times B + w_C \times C$.

I.2 Lorsqu'une réaction se produit

Écrire un tableau d'avancement

1. Faire un tableau comme habituellement, mais remplacer « état initial » par « entrée » et « équilibre » par « sortie ».
2. Remplir la ligne « entrée » : tous les réactifs ont un débit d'entrée F_i^e , et les produits ont un débit d'entrée nul.
3. Trouver le débit molaire maximal atteignable F_0 :
Cas le plus fréquent : vous avez qu'un seul réactif (noté A), alors $F_0 = F_A^e$
4. Remplir la case « sortie » grâce à la formule : $F_i^s = F_i^e + \nu_i F_0 X_s$, avec X_s le **taux de conversion**.

Exemple sur la réaction : $A \longrightarrow B + \frac{1}{2} C$:

	A	B	$\frac{1}{2} C$
entrée	F_A^e	0	0
sortie	$F_A^e(1 - X_s)$	$F_A^e X_s$	$\frac{1}{2} F_A^e X_s$

II Bilans de matière

II.1 Aspect cinétique

L'idée principale derrière toutes les démonstrations et les équations suivantes est :

$$\text{accumulation} = \text{entrée} - \text{sortie} + \text{réaction}$$

Le programme se limite au cas où il n'y a pas d'accumulation.

II.2 Aspect thermodynamique

Puissance thermique dans le cas d'une réaction

On démontre que :

$$\mathcal{P}_{th} = F_e C_p (T_s - T_e) + F_0 X_s \Delta_r H^\circ = \sum_i F_i^e c_{p,i} (T_s - T_{e,i}) + F_0 X_s \Delta_r H^\circ \quad (5.1)$$

avec

- F_e le débit molaire total en entrée
- F_i^e le débit molaire en entrée de i
- C_p la capacité thermique molaire à pression constante du mélange d'entrée
- $c_{p,i}$ la capacité thermique du réactif i

Moyen mnémotechnique : Il suffit d'adapter le raisonnement que l'on a beaucoup fait en thermochimie :

$$Q = \Delta H_{\text{échauffement}} + \Delta H_{\text{réaction}}$$

mais en divisant par le temps.

III Les deux types de réacteur étudiés

III.1 Le réacteur parfaitement agité en régime continu

Équation fondamentale d'un RPAC

Cette relation est à savoir démontrer (avec un bilan de matière) :

$$Q^e c_A^e = Q^s c_A^s + rV \quad (5.2)$$

avec :

- Q^e et Q^s les débits volumiques d'entrée et de sortie (souvent égaux)
- c_A^e et c_A^s les concentrations d'entrée et de sortie d'un constituant A.
- r la vitesse de la réaction
- V le volume du réacteur



Dans l'expression de la vitesse, les concentrations sont égales à celle de sortie !

Réacteur RPAC adiabatique

1. Réacteur adiabatique : $\mathcal{P}_{th} = 0$; donc l'équation (5.1) devient :

$$T_s = T_e + J \times X_s \quad (5.3)$$

avec $J = -\frac{F_0 \Delta_r H^\circ}{F_e C_p}$. Si la réaction est exothermique, on augmente de température.

2. Bilan de matière dans un RPAC sur le réactif A, l'équation (5.2) devient :

$$Q c_A^s = Q c_A^e - k c_A^s V \Rightarrow Q c_A^e X_s = k c_A^e (1 - X_s) V \Rightarrow X_s = k(1 - X_s) \tau$$

Or, par Arrhenius, la constante de vitesse dépend de la température T : $k(T) = \mathcal{A} \exp(-E_a/RT)$

Ce qui donne :

$$X_s = \frac{\tau k(T_s)}{1 + \tau k(T_s)} \quad (5.4)$$

avec τ le temps de passage.

3. Le point de fonctionnement est défini par le couple (température, taux de conversion) telle que les deux équations (5.3) et (5.4) sont vérifiées.

Pour cela, on fait une résolution graphique : on trace sur un même graphe $X_s(T)$ les deux courbes. Le point de fonctionnement est alors le point à l'**intersection de ces deux courbes**.

Remarque : L'équation (5.3) donne une droite, et l'équation (5.4) a une forme semblable à une arctangente.

III.2 Le réacteur piston

Équation fondamentale d'un RP

A savoir démontrer : Pour un composé i :

$$r = -\frac{Q}{S} \frac{dc_i}{dz} \quad (5.5)$$

avec :

- S la surface du réacteur piston (perpendiculairement au trajet de la matière)
- r la vitesse de la réaction

Il faudra souvent résoudre une EDL1, car r est proportionnel à c_i .

III.3 Outils pour les deux réacteurs

Temps de passage

On définit un temps de passage τ dans un réacteur :

$$\tau = \frac{V}{Q^e} \quad (5.6)$$

avec Q^e le débit volumique total en entrée.

Questions classiques

Deux exercices classiques :

- Calcul du volume d'un réacteur pour atteindre un certain taux de conversion.
- Expression du taux de conversion pour un réacteur.

Méthode :

1. Écrire le bilan de matière.
2. Développer r par les lois de la cinétique
3. Utiliser un tableau d'avancement rapide : *exemple* : $c_A^s = c_A^e (1 - X_s)$.
4. Mélanger un peu tout afin d'obtenir ce que l'on veut.

Comparaison des deux réacteurs

Le réacteur piston est plus efficace que le RPAC.

Explication : Dans un RPAC, lorsque le réactif arrive, une grande partie va directement dans la sortie, donc il faut dimensionner grandement le réacteur, afin que le réactif ait le temps de réagir. De plus, lorsque le réactif arrive, il est immédiatement dilué dans le réacteur, donc il faut plus de temps afin d'obtenir le même taux de conversion.

Ces problèmes ne sont justement pas rencontrés dans le réacteur piston.

Diagrammes binaires isobare liquide-vapeur

I Principe de tracé d'un diagramme : Courbes d'analyse thermique

 *Peu posé aux écrits*

Courbe d'analyse thermique

Les choses importants de ces courbes sont les points de changements de pente et la valeur relative des pentes (entre elles) : ceci sera explicité dans la partie suivante.

Afin de réduire au maximum cette fiche, on peut distinguer quatre types de courbes d'analyse thermique possible. Les lettres *a*, *b* et *c* données aux températures sont ici arbitraires, et seront explicitées selon les diagrammes.

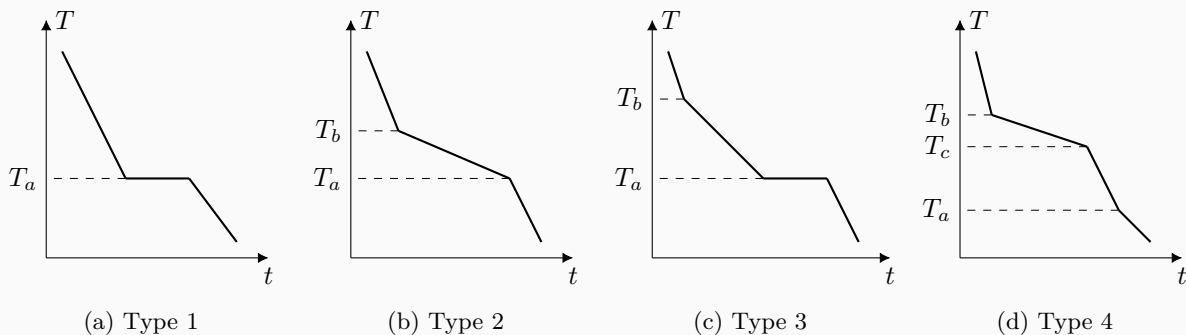


FIGURE 6.1 – Différents cas de courbes d'analyses thermique (de refroidissement isobare)

A chaque changement de pente, on observe une apparition ou une disparition de phase.

Nombre de degrés de liberté sur les courbes d'analyse thermique

Chaque partie d'une courbe d'analyse thermique est associé à un nombre de degré de liberté du système, qui s'exprime par la formule :

$$V' = 3 - \varphi \quad (6.1)$$

avec φ le nombre de phases dans le système.

II Les différents types de miscibilité

Pour toute la suite, on considérera deux composés, notés 1 et 2, ayant une température d'ébullition de respectivement $T_{eb,1}$ et $T_{eb,2}$. On notera V pour vapeur et L pour liquide.

II.1 Miscibilité totale

Mélange idéal

Définition : Un mélange est idéal lorsque les énergies d'interactions entre les molécules 1-1, 1-2 et 2-2 sont toutes du même ordre de grandeur.

Pas besoin de connaître les énergies des liaisons, mais juste leur type : liaisons hydrogène, liaison de Van der Waals.



Plus les molécules 1 et 2 se ressemblent, plus elles ont de chances d'être miscibles et d'être un mélange idéal.

Miscibilité totale et mélange idéal

Une miscibilité totale et un mélange idéal se traduisent par un diagramme liquide-vapeur avec un seul fuseau.

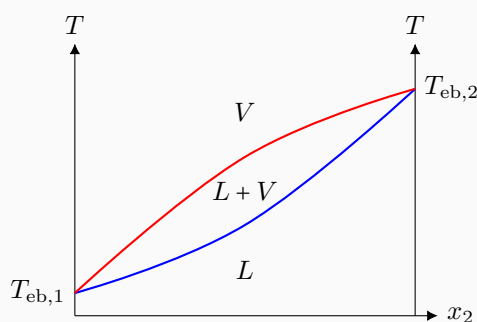


FIGURE 6.2 – Diagramme binaire d'un mélange idéal

La courbe **bleue** est la courbe d'ébullition : température à laquelle apparaît la première bulle de vapeur. La courbe **rouge** est la courbe de rosée : température à laquelle on observe la disparition de la dernière goutte de liquide.

Remarque : Si le fuseau est très déformé, alors le mélange n'est pas idéal, comme le diagramme binaire H_2O/NH_3 .

Courbes d'analyse thermique :

- Pour $x_2 = 0$ et $x_2 = 1$, on a des corps purs, donc le liquide bout à température constante, ainsi leurs courbes d'analyse thermique suivent le type 1, avec alors $T_a = T_{eb}$ du corps pur considéré.
- Pour $0 < x_2 < 1$: on a un mélange, et la courbe d'analyse thermique est de type 2, avec T_b la température lue sur la courbe de rosée, et T_a sur la courbe d'ébullition.
La pente entre T_a et T_b est plus faible que pour le liquide ou la vapeur, car on doit à la fois refroidir le liquide et la vapeur, mais aussi effectuer le changement de phase, qui coûte de l'énergie.
À T_b on observe l'apparition de la première goutte de liquide, et à T_a on observe la disparition de la dernière bulle de vapeur.

Miscibilité totale et mélange non idéal

Un mélange non idéal, mais avec une miscibilité totale se traduit par soit un diagramme à un fuseau déformé, soit par un diagramme à deux fuseaux.

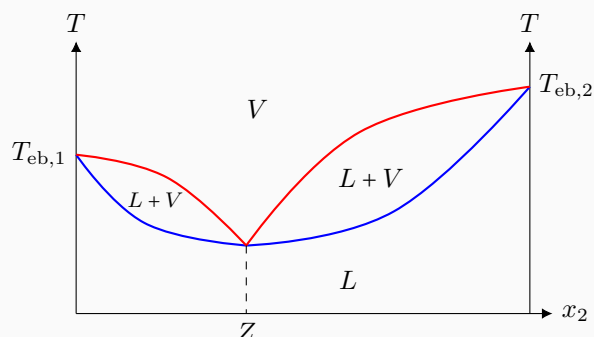


FIGURE 6.3 – Diagramme binaire d'un mélange non idéal avec miscibilité totale. (Courbe d'ébullition, Courbe de rosée)

Le point caractéristique noté souvent Z (ou H) est appelé un azéotrope (ou homoazéotrope) : ce point a la propriété de bouillir à température constante.

Courbes d'analyse thermique :

- Pour $0 < x_2 < x_2^Z$ et $x_2^Z < x_2 < 1$, on a, comme pour le simple fuseau, une courbe d'analyse thermique de type 2.
- Pour l'homoazéotrope ($x_2 = x_2^Z$), on a $V' = 0$ une courbe de type 1 (comme pour les corps purs).

II.2 Miscibilité nulle

Miscibilité nulle

Une miscibilité nulle traduit un mélange entre deux composés complètement différents non miscibles.

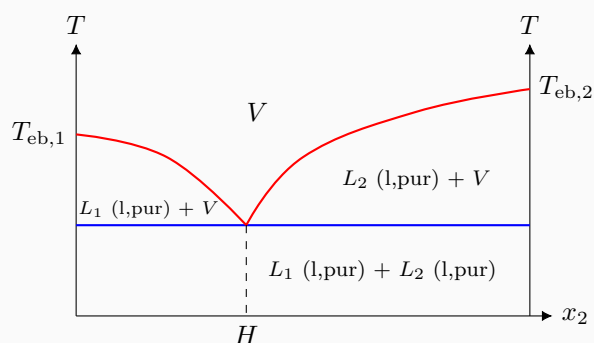


FIGURE 6.4 – Diagramme binaire à miscibilité nulle (Courbe d'ébullition, Courbe de rosée)

Le point particulier noté H est un hétéroazéotrope.

Courbes d'analyse thermique :

- Pour $0 < x_2 < x_2^H$ et $x_2^H < x_2 < 1$, on a une courbe d'analyse thermique de type 3.
En se plaçant à $0 < x_2 < x_2^H$: à T_b on observe la première goutte de liquide 1 apparaître. Au début du palier (à T_a) on observe l'apparition de la première goutte du liquide 2. A la fin du palier, on observe la disparition de la dernière bulle de vapeur.
- Pour l'hétéroazéotrope ($x_2 = x_2^H$), on a par un calcul de variance une courbe de type 1.

II.3 Miscibilité partielle

Miscibilité partielle

Le cas le plus compliqué est la miscibilité partielle (mais rare pour les diagrammes liquide/vapeur).

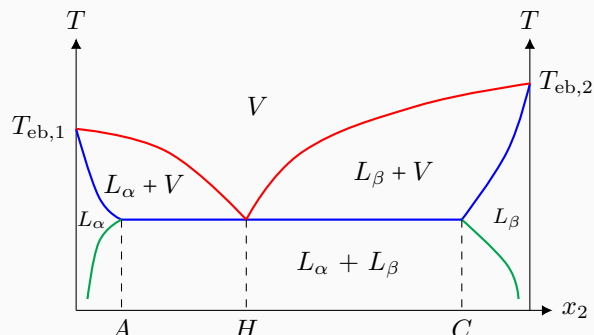


FIGURE 6.5 – Diagramme binaire à miscibilité partielle (Courbe d'ébullition, Courbe de rosée, Courbe de démixtion)

On retrouve l'horizontale AC comme pour une miscibilité nulle, mais il existe certaines zones où la miscibilité est partielle. L_α est composée d'un peu de liquide 2 dans du liquide 1, et L_β est un mélange avec un peu de liquide 1 dans du liquide 2. (Les proportions vont dépendre de la solubilité d'un liquide dans l'autre.)

Courbes d'analyse thermique :

- Pour $0 < x_2 < x_2^A$ et $x_2^C < x_2 < 1$, on a une courbe d'analyse thermique de type 4.
- Pour l'hétéroazéotrope ($x_2 = x_2^B$), on a, comme précédemment, une courbe de type 1.
- Pour $x_2^A < x_2 < x_2^C$ et $x_2 \neq x_2^B$, on a une courbe de type 3, comme pour la miscibilité nulle.

III Applications

III.1 Détermination de la composition d'un mélange

Théorème de l'horizontale

Dans un système biphasique, la composition des phases se lit par intersection de l'horizontale passant par le point représentatif du système avec les courbes d'ébullition et de rosée.

Théorème des moments chimiques

Dans un système biphasique liquide/vapeur, le théorème des moments chimiques⁽¹⁾ indique que :

$$n^l(x_2^l - x_2) + n^v(x_2^v - x_2) = 0 \quad (6.2)$$

avec n^l la quantité totale de liquide, n^v la quantité totale de vapeur, x_2 est la fraction molaire du mélange, x_2^l la fraction molaire du liquide, x_2^v la fraction molaire de la vapeur.

!! *Moyen mnémotechnique* : il faut qu'au moins une des parenthèses soit négative, afin que la somme puisse donner 0.

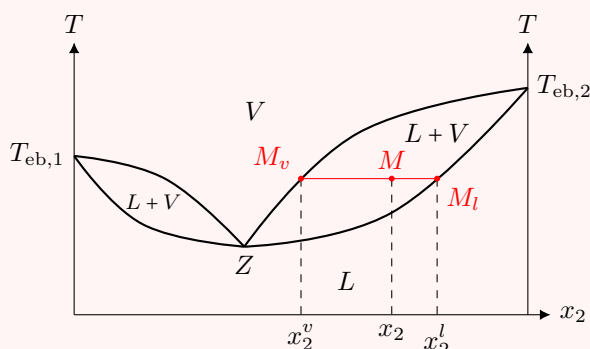


FIGURE 6.6 – Exemple d'application du théorème des moments chimiques

!! *Vérification visuelle* : plus notre point est proche d'une phase, plus on a de cette phase par rapport à l'autre. Dans le cas de la figure 6.6, le point M est plus proche de M_l que de M_v , donc il y a plus de liquide que de vapeur ($n^l > n^v$).

Si on couple l'équation précédente (6.2) avec la conservation de la quantité de matière :

$$n^l + n^v = n_{tot} \quad (6.3)$$

On obtient un système de deux équations à deux inconnues résoluble (à la calculatrice). On a alors n^l et n^v , et on peut en déduire finalement la composition de chaque phase.

Solubilité

La solubilité peut étendre sa définition à la quantité jusqu'à laquelle on observe pas de nouvelle phase.

- La solubilité d'un solide dans une phase liquide : K_s (cf chimie des solutions)
- Solubilité d'un liquide dans une autre phase liquide :
 - S'ils sont partiellement miscibles, c'est déterminé par la courbe de démixtion. La solubilité est alors définie comme la quantité maximale avant d'apercevoir deux phases liquides.
 - S'ils sont miscibles, c'est déterminé par la courbe d'ébullition. La solubilité est alors définie comme la quantité maximale avant d'apercevoir la première bulle de vapeur.

(1). C'est analogue à $\frac{n^l}{n^v} = \frac{MM_v}{M_l M}$, le ratio des deux écarts aux courbes.

III.2 Distillations

Distillation fractionnée

Les distillations simple et fractionnée sont deux types de distillations qui ne concernent que des miscibilités totales, afin de les séparer, ou au moins d'enrichir un mélange. On obtient forcément le composé le plus volatil (attention, ce n'est pas tout le temps le corps pur de plus basse température d'ébullition, c'est parfois l'homoazéotrope).

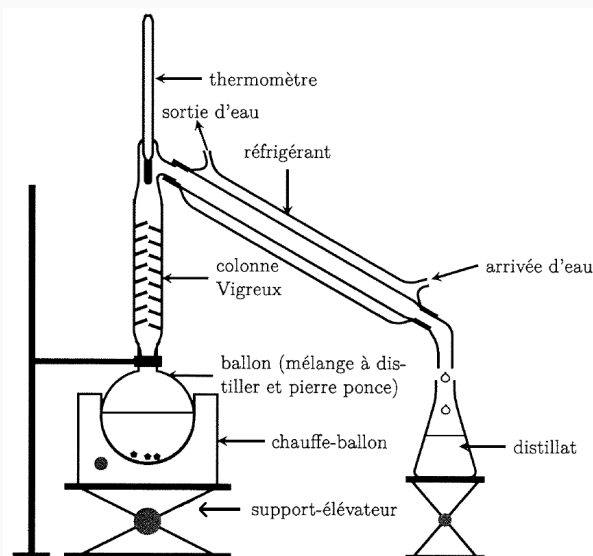


FIGURE 6.7 – Montage d'une distillation fractionnée en laboratoire

Lorsque les vapeurs montent dans la colonne de séparation, elles se refroidissent et se condensent sur la surface interne de la colonne (les aiguilles de la colonne de Vigreux). Ce liquide est ensuite chauffé progressivement par les autres vapeurs montantes jusqu'à être vaporisé à nouveau.

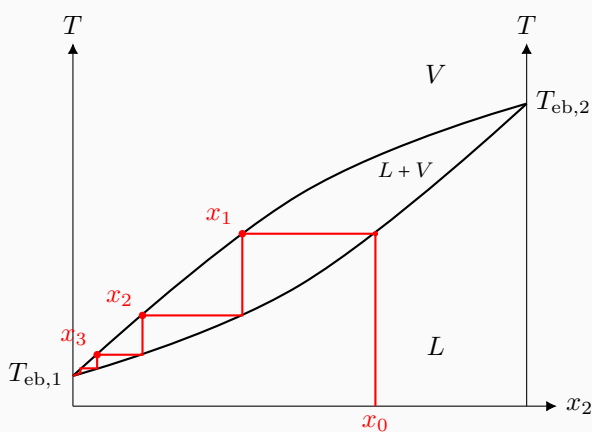


FIGURE 6.8 – Chemin de la vapeur lors d'une distillation fractionnée

Le mélange initial a pour fraction molaire x_0 , la composition de la première bulle de vapeur a pour composition x_1 . Cette première bulle se condense vers le bas de la colonne. D'autres vapeurs viennent la réchauffer, et on obtient alors une bulle de vapeur de fraction molaire x_2 , qui vient se condenser sur la colonne et ainsi de suite ...

Hydrodistillation

Pour des composés pas totalement miscibles à l'eau, il est possible de les extraire avec une hydrodistillation. Cette technique est beaucoup utilisée pour extraire des composés organiques de végétaux.

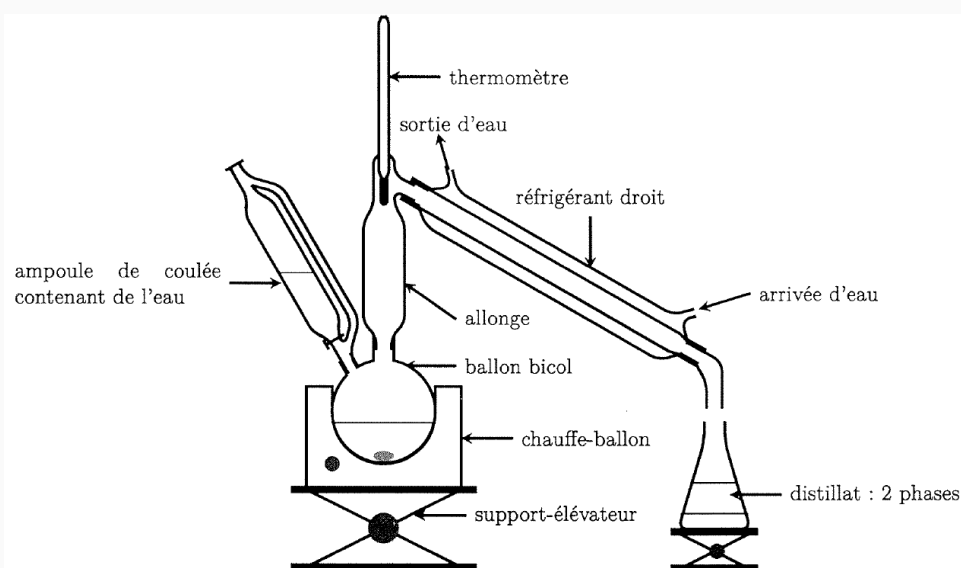


FIGURE 6.9 – Montage d'une hydrodistillation

Le distillat obtenu est issu de l'hétéroazéotrope.

Conseils généraux en chimie organique

I Rédaction des questions incontournables

I.1 Mécanismes

Conseils d'écriture des mécanismes

- Écrire le nom de la réaction : « Le passage de **A** à **B** est une déshydratation. » puis faire le mécanisme. ⁽⁰⁾
- Quand on vous demande une molécule (« Représenter la molécule **J**. »), l'écrire au complet et pas avec des R.
- *Rigueur* : Bien représenter les doublets non liants et les lacunes. *Pour rappel, les mécanismes traduisent un déplacement d'un doublet d'électrons (dnl ou liaison) vers un atome ou une lacune.*
- Pour simplifier les mécanismes, il est souvent utile de poser R, R' etc ...

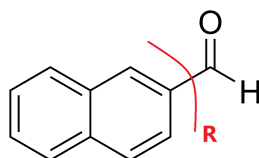


FIGURE 7.1 – Bien poser son R

(0). Même si ce que vous faites est faux, le correcteur comprendra ce que vous avez fait.

I.2 Carbones asymétriques

Détermination de le stéréodescripteur d'un carbone asymétrique

Afin de faciliter la correction par l'examineur et récupérer tous les points, voici les étapes à faire :

1. Écrire : « D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog »
2. Dessiner la molécule et numéroter les atomes que vous allez utiliser dans votre arbre.
3. Faire l'arbre de classement des substituants en mettant en haut le numéro 1, puis le numéro 2, ..., et en bas le numéro 4. *Plus simple à corriger.*
4. *Facultatif* : Faire la représentation de Newman.
5. Écrire : « Le carbone asymétrique n°. ... est de stéréodescripteur R (ou S). »

II Comprendre la chimie : effet mésomère et inductif

Effet inductif et mésomère

Effet inductif : Pour un atome donné Z, on dira que Z a un effet sur la liaison C–Z :

- effet inductif donneur si $\chi(Z) < \chi(C)$ (avec χ l'électronégativité).
- effet inductif attracteur si $\chi(Z) > \chi(C)$

Effet mésomère : Déplacement de doublets d'électrons.

- groupe mésomère donneur : éther, amine, alcool
- groupe mésomère attracteur : carbonyle, ester, acide carboxylique

Règle : L'effet mésomère est plus fort que l'effet inductif.

Particularité : Les halogènes ne font un effet mésomère donneur uniquement lorsqu'il y a un carbocation, sinon seul leur effet inductif attracteur sera pris en compte.

Lien entre stabilité, acidité et nucléophilie

Règle pour la basicité : Plus la base est stabilisée, plus son pK_a est bas.

Les corollaires sont les suivants :

- Plus un acide est déstabilisé, plus le pK_a est bas.
- Plus un acide est stable, plus le pK_a est haut.
- Plus une base est instable, plus le pK_a est haut.

Plus il y a de formes mésomères, plus la charge est délocalisée, donc plus c'est stable.

Règle pour l'électrophilie : Plus un atome est déficitaire en électrons (ou possède un bon groupe partant), plus il est électrophile. *Et le corollaire pour la nucléophilie.*

Exemple : Le carbone d'un carbonyle est plus électrophile qu'un carbone d'ester, car :

- Carbonyle : effet mésomère attracteur (et inductif attracteur) de l'oxygène
- Ester : effet mésomère attracteur de l'oxygène (celui du C=O), mais effet mésomère donneur de l'autre oxygène (celui de C–O–R).

Différence entre nucléophile et base :

- Une espèce est un bon nucléophile si la charge est délocalisée⁽⁰⁾, et qu'elle n'est pas trop encombrée.
- Une espèce est une bonne base si la charge est très localisée, et/ou qu'elle est encombrée.

Classement des nucléofuges : Plus le groupement partant a une charge délocalisée, plus il est nucléofuge, donc partira facilement. *Exemple* : $\text{TsO}^- > \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{HO}^-$.

(0). Atome gros ou présence de formes mésomères

Stabilité des carbocations et carbanions

Stabilité des carbocations : Les carbocations sont stabilisés par les groupements donneurs (et donc déstabilisés par les groupements attracteurs).

Dans l'ordre de stabilité (où > signifie « plus stable que ») :

1. Stabilisé par de la mésomérie
2. Carbocation tertiaire > secondaire > primaire : dû à l'hyperconjugaison (~ effet faiblement mésomère donneur) des alkyles.

Stabilité des carbanions : Les carbanions sont stabilisés par les groupements attracteurs (et donc déstabilisés par les groupements donneurs). Les carbanions, parce qu'ayant un pK_a très haut, ne sont possibles que s'il est stabilisé par mésomérie (cf énolates).

Stabilité des doubles liaisons C=C (règle de Saytzev) : Dans l'ordre :

1. Doubles liaisons conjuguées (= stabilisation par la mésomérie)
2. Alcène le plus substitué (= effets inductifs)
3. Configuration E plus stable que configuration Z (= effets stériques)

III Spectroscopie

Attribution de pics en RMN

Les longs textes sont impossibles à lire pour le correcteur. Il faut **numéroter ses hydrogènes** (ou respecter la numérotation de l'énoncé si elle est donnée) et présenter votre analyse sous forme de tableau :

δ (ppm)	Attribution	Justification
5.30	n°1	2H, doublet car couple avec n°2, déplacement d'un alcène ($\delta(\text{CH}=\text{C}) = 4.5 - 6.0$ ppm), constante de couplage ^3J avec n°2
...		

avec :

- δ (ppm) : Déplacement chimique du signal
- Attribution : Numéro de l'hydrogène auquel vous attribuez ce signal.
- Justification : Expliquer pourquoi vous avez attribué comme cela.

Dans l'ordre : intégration, multiplicité (dire avec qui il couple), (*facultatif*) déplacement chimique particulier, (*facultatif*) constante de couplage

Cela vous laisse aussi un peu de place en dessous pour détailler si certains raisonnements sont subtiles.

Réaction de Diels-Alder

I Présentation

I.1 Bilan

La réaction de Diels-Alder peut se résumer comme la réaction d'un diène (ici à gauche) et d'un alcène appelé le diénophile :

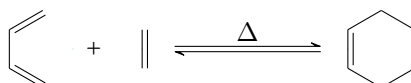


FIGURE 8.1 – Exemple de réaction de Diels-Alder

I.2 Vocabulaire et particularités

Particularités :

- La réaction fonctionne aussi avec les alcynes et forme un cycle à deux doubles liaisons.
- La réaction de Diels-Alder est renversible, on parle alors de rétro-Diels-Alder.
- La réaction de Diels-Alder peut se faire avec des réactifs comportant des hétéroatomes (souvent l'oxygène), on parle alors d'hétéro-Diels-Alder.

Règle d'Alder : La vitesse d'une réaction de Diels-Alder habituelle augmente lorsque le diène est enrichi en électrons et le diénophile est appauvri en électrons.

II Régiosélectivité

Trouver le produit d'une réaction de Diels-Alder

Pour déterminer la régiosélectivité il faut s'intéresser aux orbitales. La méthode est toujours la même :

1. Trouver l'écart d'énergie HO-BV le plus faible en énergie (*souvent entre la HO du diène et la BV du diénophile*).
2. Trouver le coefficient du carbone de l'orbitale considérée le plus gros en valeur absolue. Le faire pour la HO et la BV.
3. Par le principe du recouvrement maximal, la liaison se fera entre ces deux carbones (et l'autre liaison entre les deux autres carbones).

III Stéréosélectivité

III.1 Stéréospécificité

La réaction de Diels-Alder est stéréospécifique vis-à-vis du diénophile : si les substituants sont de part et d'autre de la double liaison carbone-carbone alors ils finissent de part et d'autre du plan du cycle final.

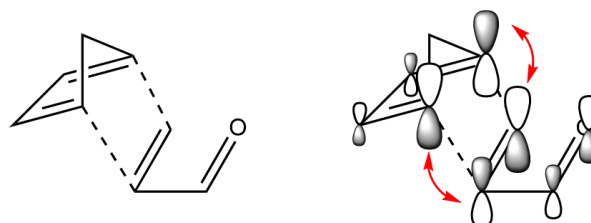
La réaction de Diels-Alder est stéréospécifique vis-à-vis du diène : si les substituants pointent tous les deux « vers l'intérieur » ou « vers l'extérieur » alors ils sont du même côté du plan du cycle final.

III.2 Règle de l'endo

Deux approches sont possibles pour les réactifs :

- l'approche endo (= vers l'intérieur)
- l'approche exo (= vers l'extérieur)

Approche exo



Approche endo

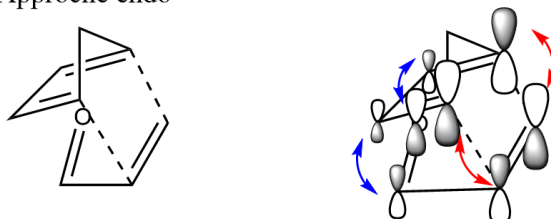


FIGURE 8.2 – Approches exo et endo. Les flèches rouges sont les recouvrements « classiques ». Les flèches bleues sont les recouvrements secondaires

Règle de l'endo : Lorsque les deux réactifs sont substitués, le produit majoritaire sous contrôle frontalier est celui issu de l'approche endo, du fait de l'existence de recouvrements secondaires.

Réactivité nucléophile des énolates

I Formation des énolates

Équilibre céto-énolique

Équilibre entre la forme cétone (ou aldéhyde) et la forme d'énol (alcène et alcool) représenté ci-dessous.



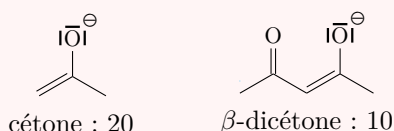
FIGURE 9.1 – Équilibre céto-énolique de la propanone

La forme la plus représentative est très souvent la forme carbonylée.

pK_a du couple énol/énolate

Plus un énolate est stabilisé, plus son pK_a est bas.

✏ Pour montrer que l'énolate formé est stable, on écrit les formes mésomères !



Moyen mnémotechnique : Si l'énolate est stabilisé deux fois, alors on divise le pK_a de l'énolate par deux.

Contrôle cinétique ou thermodynamique ?

Lorsque plusieurs énolates sont possibles, on choisit grâce aux conditions de création de cet énolate.

- Si on a un excès de base forte, comme le LDA, on se place dans un contrôle cinétique : on arrache le H du carbone en alpha le moins encombré.
- Si on a une quantité catalytique de base faible, comme HO^- , on est alors en contrôle thermodynamique, on arrache le H menant à l'énolate le plus stable.

II Réactions impliquant des énolates

II.1 Réactivité des énolates

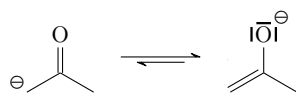


FIGURE 9.2 – Formes mésomères de l'énolate issu de la propanone

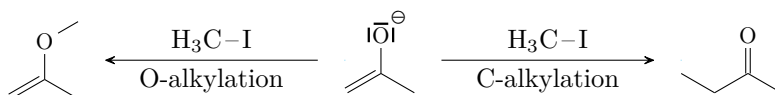
⚠ Différence entre forme la plus stable et réactivité de l'énolate

La forme la plus stable est celle de droite, car l'oxygène est plus électronégatif que le carbone. Cependant, pour ce qui est de la réactivité, c'est le carbone en alpha (celui avec la charge négative à gauche) qui est le plus nucléophile : c'est donc lui qui va réagir.

II.2 Alkylation

Vu qu'un énolate est un nucléophile, il peut réagir avec un dérivé halogéné (RX) pour agrandir sa chaîne carbonée. Le mécanisme est une substitution nucléophile bimoléculaire (S_N2).

Cependant, selon les conditions, on observe deux réactions possibles :



La O-alkylation est **très rare** et nécessite des conditions très précises (être sous contrôle de charge), au contraire de la C-alkylation (être sous contrôle frontalier).

II.3 Aldolisation

Vu qu'un énolate est un nucléophile, il peut réagir sur le carbone d'un carbonyle selon le mécanisme suivant :

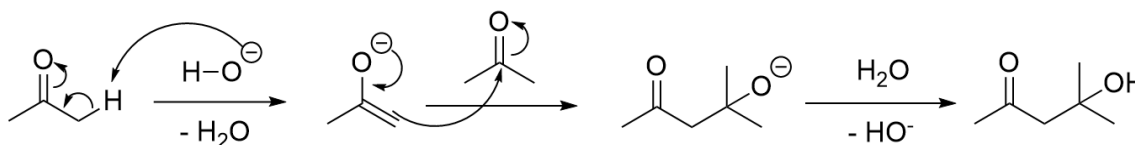


FIGURE 9.3 – Mécanisme de l'aldolisation de la propanone

II.4 Crotonisation

Si on chauffe l'aldol (ou le céto) toujours en présence de base faible, on observe une déshydratation menant à une α -énone : c'est la crotonisation. Le mécanisme, assez particulier, est appelé E_{1cb}.

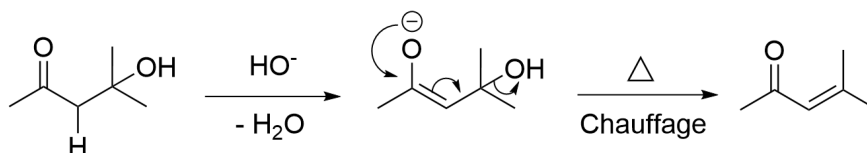


FIGURE 9.4 – Mécanisme de crotonisation du produit d'aldolisation de la propanone

⚠ Le départ de HO⁻, un mauvais groupe partant, est uniquement dû au chauffage et au fait que l'on chauffe durement et à la formation d'un système conjugué.

L'ensemble aldolisation puis crotonisation est appelé condensation aldolique.

II.5 Réaction de Michael ou addition 1,4

Une alpha-énone est un électrophile ambident, soit par le carbone 2 ou par le carbone 4.

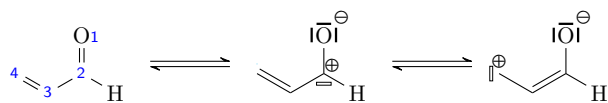


FIGURE 9.5 – Formes mésomères d'une α -énone

Au niveau des orbitales, c'est le carbone 4 qui est le plus électrophile : on fera donc attaquer un nucléophile sur le carbone 4, d'où le nom addition 1,4.

Notamment, on peut faire agir un énolate sur une α -énone selon le mécanisme suivant :

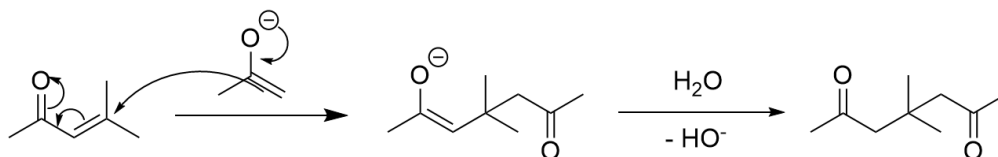


FIGURE 9.6 – Mécanisme de la réaction de Michael

Additions nucléophiles suivies d'éliminations

I Réactivité des dérivés d'acide

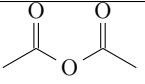
Famille	Chlorure d'acyle	Anhydride d'acide	Acide carboxylique	Ester	Amide
Exemple					

TABLEAU 10.1 – Nomenclature des dérivés d'acides

Réactivité : Le tableau classe par ordre décroissant de réactivité les dérivés d'acide : un chlorure d'acyle ou un anhydride d'acide est très réactif, tandis qu'il est très difficile de faire réagir un amide. *Ceci est cohérent avec la nucléofugacité des groupements partants.*

II Synthèse de dérivés d'acide carboxylique

II.1 Synthèse des esters

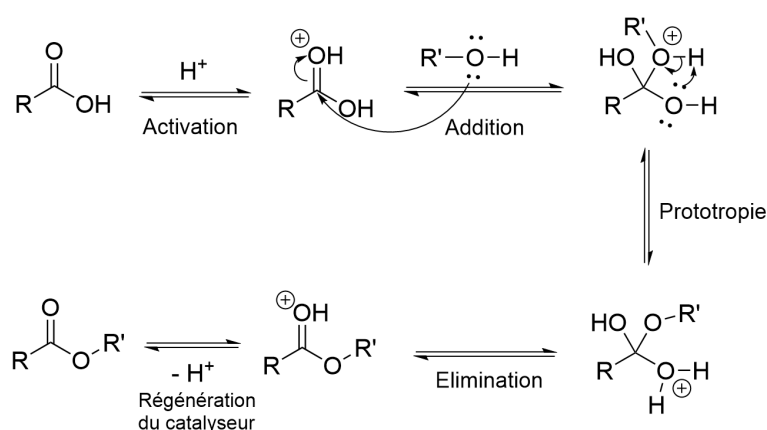


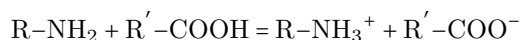
FIGURE 10.1 – Mécanisme de l'estérification de Fisher

Dans ce mécanisme, l'ion H^+ est un catalyseur, souvent apporté par H_2SO_4 ou l'APTS.

Il est très important de voir que cet réaction est un équilibre, les doubles flèches sont primordiales. Pour améliorer le rendement, soit on met un excès de l'un des réactifs, soit on utilise un montage de Dean-Stark.

II.2 Synthèse des amides

Une réaction directe entre un acide carboxylique et une amine ne donne pas un amide, car il y a une réaction acide-base :



En effet, le pK_a d'une amine est vers 9, tandis que celui d'un acide carboxylique est vers 4.

Ainsi la synthèse des amides ne se fait uniquement à partir de chlorure d'acyle ou d'anhydride d'acide.

III Retour à l'acide carboxylique

III.1 A partir d'un ester

Vu que l'équilibre pour la synthèse des esters en milieu acide est déplacé plutôt vers la formation des esters, l'astuce pour revenir à l'acide carboxylique est de se placer en milieu basique. Cette réaction s'appelle une saponification.

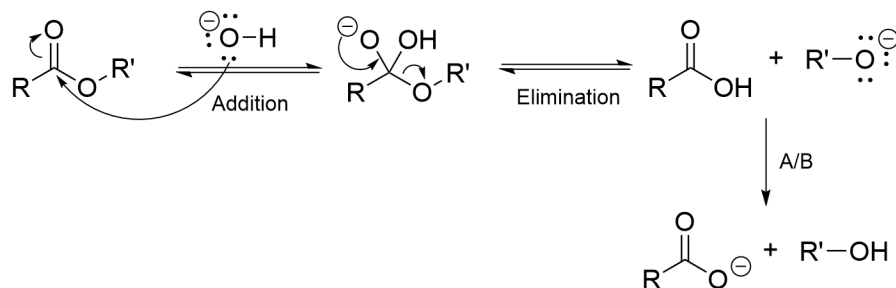


FIGURE 10.2 – Mécanisme de la saponification

Les doubles flèches sont importantes, sauf pour la dernière étape, qui est une simple flèche : la différence de pK_a étant grande entre les deux composés, la réaction est quantitative.

III.2 A partir des amides

Les amides étant vraiment très peu réactifs, les conditions opératoires sont très dures : milieu acide ou basique concentré et chauffage intense.

IV Applications

IV.1 Polymérisation

Avec des diacides et des diols, on peut obtenir des polyesters, comme dans l'exemple suivant :

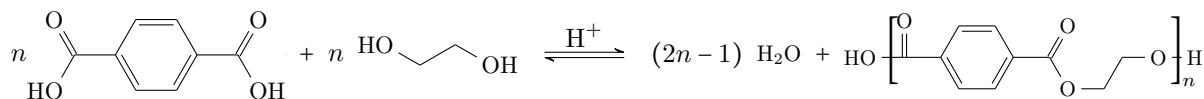
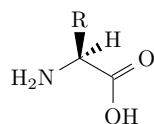


FIGURE 10.3 – Équation-bilan de la synthèse d'un polyester

On peut aussi obtenir des polyamides à partir de dichlorures d'acyle et de diamines.

IV.2 Acides aminés et liaison peptidique

Un acide aminé est une brique élémentaire d'une protéine. Il existe 20 acides aminés et ont pour formule générale (cf ci-dessous) : une amine et un acide carboxylique sur le même atome.



Une liaison entre deux acides aminés est appelée liaison peptique et se fait entre l'amine de l'un et l'acide carboxylique de l'autre.

Stratégie de synthèse d'un dipeptide

Pour synthétiser un dipeptide 1-2, il faut suivre cette séquence réactionnelle :

1. Protéger la fonction amine de 1.
2. Protéger le fonction acide carboxylique de 2.
3. Activer de la fonction acide carboxylique (activé) de 1.
4. Faire réagir l'amine de 2 sur l'acide carboxylique de 1.
5. Déprotéger.

Addition sur les hydrocarbures insaturés

I Création d'alcools à partir d'alcènes

I.1 Hydratation

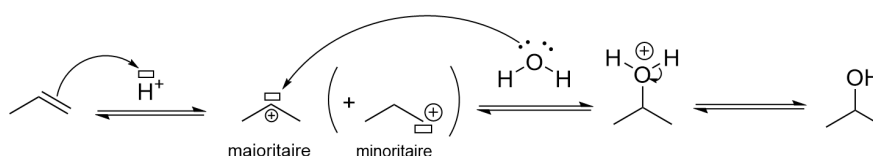


FIGURE 11.1 – Mécanisme de l'hydratation du propène

- H^+ (venant de H_2SO_4) est un catalyseur de la réaction.
- **Régiosélectivité** : Le produit majoritaire est celui issu du carbocation le plus stable : c'est la règle de Markovnikov.
- *Remarque* : Il est possible de faire attaquer un autre nucléophile que l'eau. Par exemple, on forme le 2-bromopropane par addition de HBr sur le propène.

I.2 Hydroboration

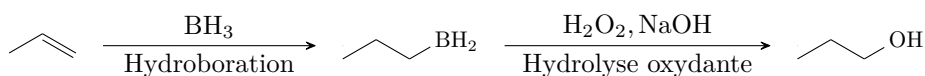
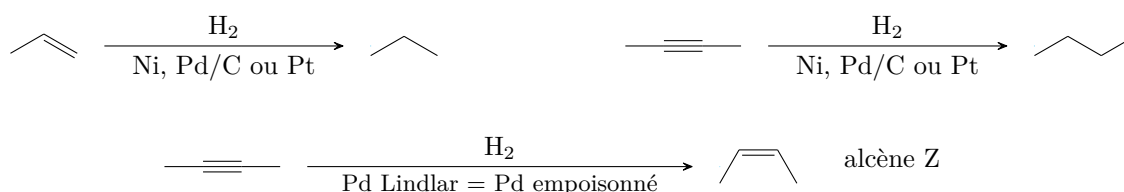


FIGURE 11.2 – Schéma de synthèse du propan-1-ol à partir du propène

Régiosélectivité : On synthétise l'alcool le moins substitué : on parle de régiosélectivité anti-Markovnikov.

II Hydrogénation



I Réduction des doubles liaisons carbone-oxygène

I.1 Réduction des esters

La réduction des esters étant plus dure que la réduction des carbonyles avec NaBH_4 dans l'éthanol, il faut utiliser le tétrahydruroaluminate de lithium LiAlH_4 dans le THF.

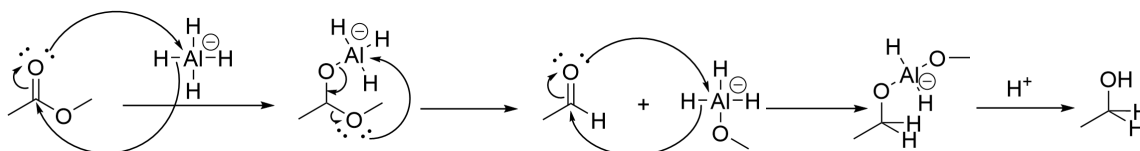
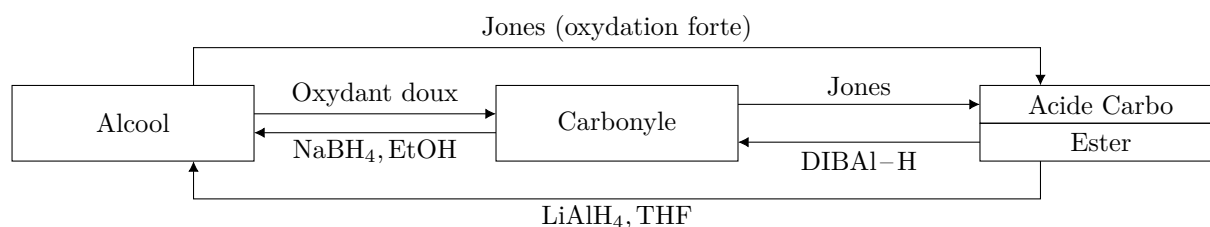


FIGURE 12.1 – Mécanisme de réduction des esters par LiAlH_4

I.2 Chimiosélectivité de la réduction



- Oxydant doux : réactif de Sarett, Collins, Corey, Dess-Martin, ...
- LiAlH_4 réduit aussi les esters en alcool, et les amides en amines.

I.3 Réaction d'un organomagnésien sur un ester

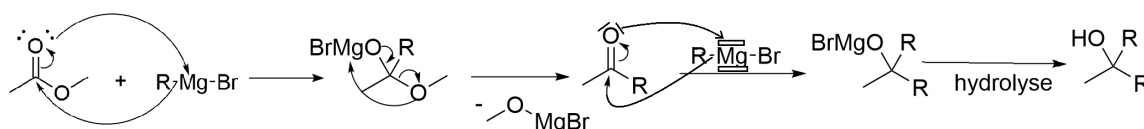
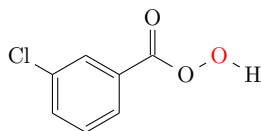


FIGURE 12.2 – Mécanisme de la réaction d'un organomagnésien avec un ester

Remarque : La réaction entre un organomagnésien et un ester est une voie de synthèse privilégiée des alcools à deux chaînes carbonées identiques.

II Epoxydation des alcènes

Étant donné qu'un alcène est un composé nucléophile, il faut un oxygène électrophile (représenté en **rouge**) : il en existe dans la famille des peroxyacides, le plus connu étant le mCPBA.



(a) Formule semi-développée du mCPBA



(b) Action du mCPBA sur le cyclohexène

FIGURE 12.3 – mCPBA (acide méta-chloroperoxybenzoïque) et son utilité

- **Régiosélectivité** : La réaction d'époxydation avec le mCPBA est d'autant plus facile que la double liaison carbone-carbone est enrichie en électrons (assez souvent la plus substituée).
- **Stéréosélectivité** : Les deux liaisons sont créées dans la même étape donc la réaction est stéréospécifique : si les constituants sont de part et d'autre de la double liaison carbone-carbone, alors ils seront de part et d'autre du plan de l'époxyde.

III Ouverture d'époxydes

Lorsque l'ion hydroxyle est mis en présence d'un époxyde, celui-ci vient ouvrir ce cycle à trois formant ainsi un diol.

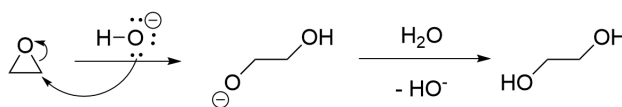


FIGURE 12.4 – Mécanisme de l'ouverture des époxydes en milieu basique

- **Régiosélectivité** : Le nucléophile réagit sur l'atome de carbone le moins substitué (encombrement stérique).
- **Stéréosélectivité** : Le nucléophile approche de manière opposée à l'atome d'oxygène. La séquence époxydation + hydrolyse basique permet d'effectuer une anti-dihydroxylation.
- *Remarque* : D'autres nucléophiles peuvent venir ouvrir l'époxyde (comme des organomagnésiens), et la sélectivité est la même.

Exemples :

