

Exemples

1,0 mol de dichlore (Cl_2) occupe un volume de 24,0 L

1,0 mol de dioxygène (O_2) occupe un volume de 24,0 L

Le volume molaire dépend uniquement de la température et de la pression du gaz.

Exemples

$V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 101\,300 \text{ Pa}$

$V_m = 26,5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 101\,300 \text{ Pa}$

$V_m = 22,9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 106\,400 \text{ Pa}$

La **concentration molaire** d'une solution exprime la quantité de soluté par litre de solvant. $[c] = \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Exemple l'eau de mer a une concentration molaire en chlorure de sodium égale à environ $0,60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

1.1.2 Détermination d'une quantité de matière

Il n'existe pas d'appareil pour mesurer directement le nombre de particules dans un échantillon de corps pur.

Le chimiste mesure donc la masse de l'échantillon s'il est solide ou son volume s'il est fluide puis il calcule sa quantité de matière :

n : quantité de matière (ou nombre de mol.) ; en mol.

V : volume d'une solution ou d'un gaz ; en L

m : masse ; en g

M : masse molaire ; en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

V_m : volume molaire ; en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$

c : concentration molaire ; en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{pour un corps pur solide, liquide ou gaz}$$

$n = c * V$ pour une solution

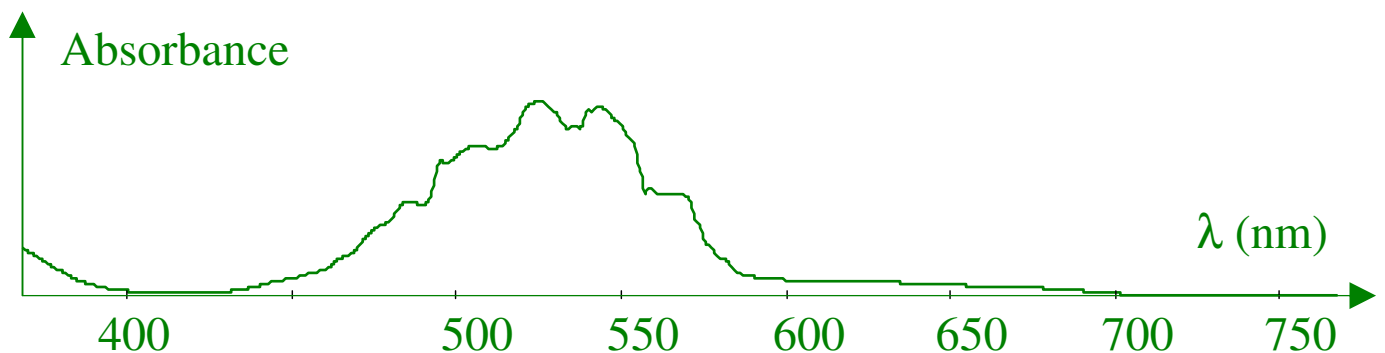
$n = \frac{V}{V_m}$ pour un corps pur gazeux

1.1.3 Absorbance d'une solution colorée

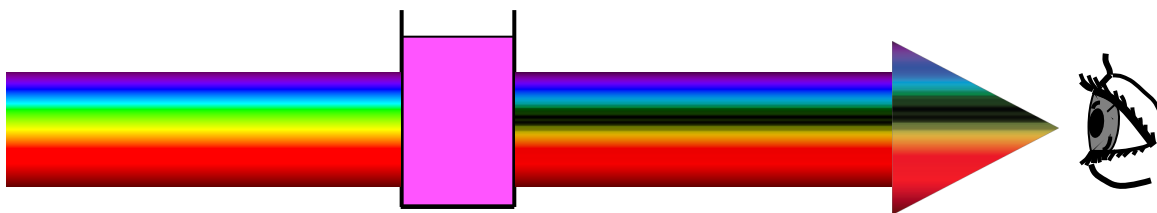
Une solution colorée absorbe une partie de la lumière incidente.

Exemple

Le spectre d'absorption d'une solution d'ions permanganate (MnO_4^-) possède une bande noire qui correspond au pic d'absorbance :



La solution d'ions permanganate absorbe surtout la lumière verte. La couleur de la solution d'ions permanganate correspond au mélange de toutes les couleurs qui ne sont pas absorbées.



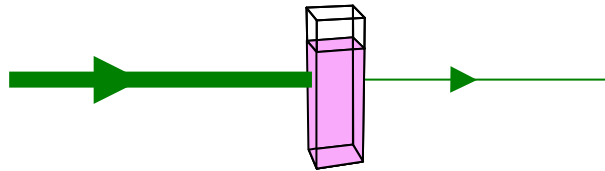
1.1.4 Loi de Beer-Lambert

Problème

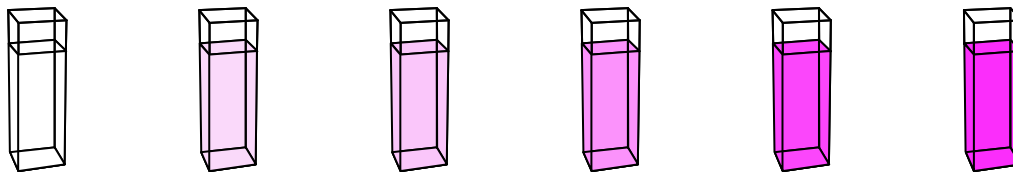
On dispose d'une solution colorée. La couleur de la solution est due à un soluté coloré. On cherche à déterminer la concentration molaire de ce soluté.

Solution

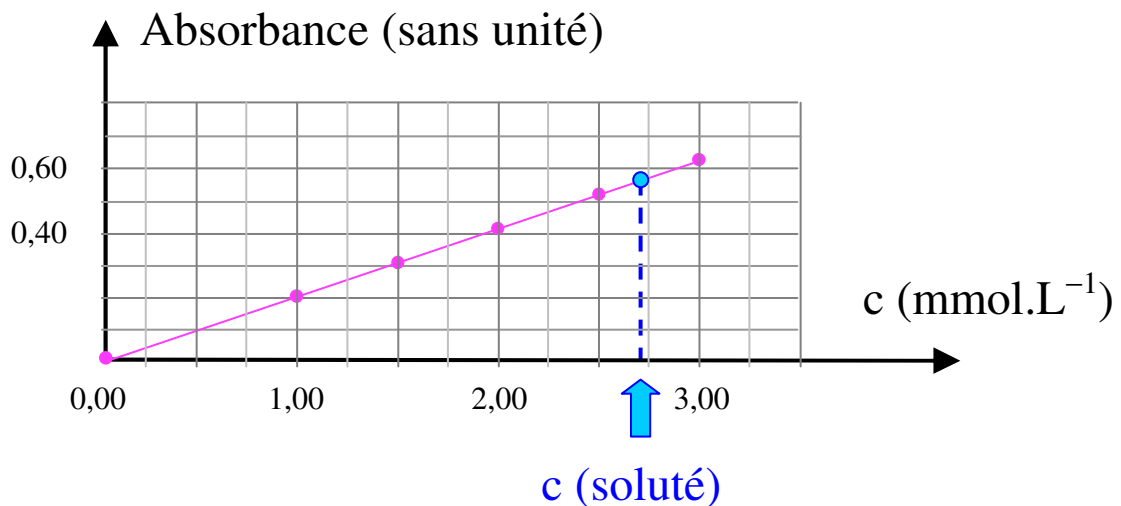
On va exposer la solution colorée à une lumière monochromatique dont la longueur d'onde λ correspond à un pic d'absorbance :



L'absorbance de la solution colorée sera comparée à celles d'une échelle de teinte :



Courbe d'étalonnage



L'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration molaire en soluté coloré :

$$A = k * c \quad (\text{loi de Beer-Lambert})$$

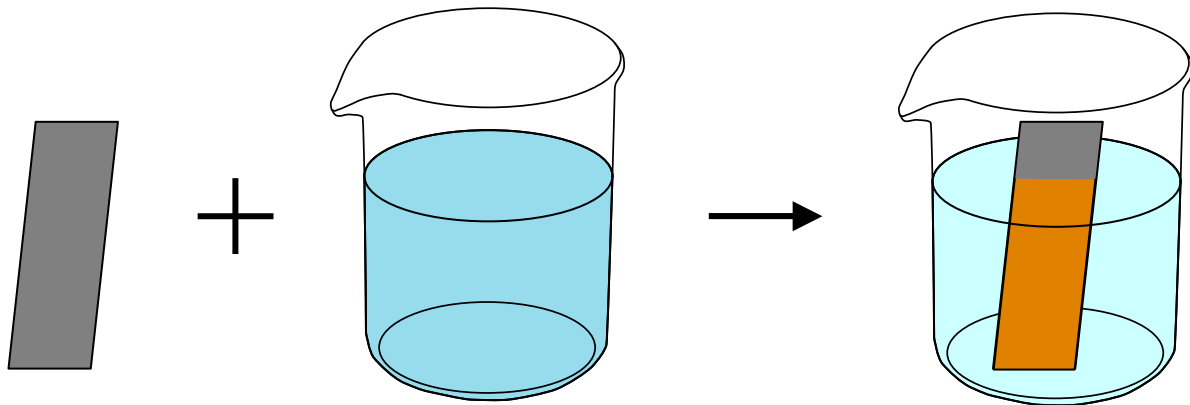
A : absorbance de la solution colorée ; sans unité

k : valeur qui dépend des conditions de l'expérience ; en L.mol^{-1}

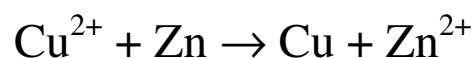
c : concentration molaire en soluté coloré ; en mol.L^{-1}

Remarque la relation est vérifiée si la concentration molaire du soluté est faible (en pratique $c < 10 \text{ mmol.L}^{-1}$)

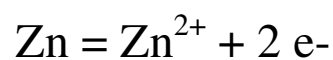
1.1.5 Les transformations d'oxydoréduction



Certaines transformations chimiques sont spontanées :



Dans la transformation précédente, un atome de zinc perd deux électrons. On nomme **oxydation** cette perte d'électron(s). L'espèce chimique qui perd des électrons est le **réducteur** (ici l'atome de zinc).



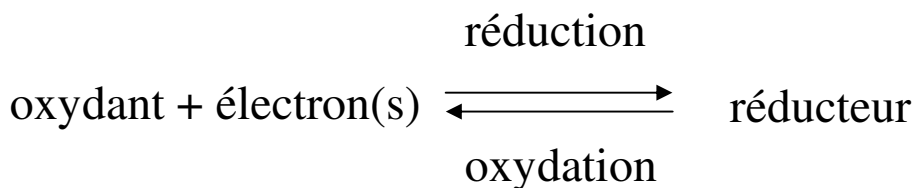
Parallèlement, un ion cuivre (II) gagne deux électrons. On nomme **réduction** ce gain d'électron(s). L'espèce chimique qui gagne des électrons est l'**oxydant** (ici l'ion cuivre (II)) :



Les transformations équivalentes à un transfert d'électron(s) sont appelées transformations d'oxydoréduction (ou transformations rédox).

L'écriture de ce transfert d'électron(s) est appelé **demi-équation électronique**.

Résumé



L'ion Cu^{2+} est la forme oxydée de l'élément chimique cuivre et l'atome de cuivre Cu est la forme réduite de l'élément chimique cuivre.

L'ion Cu^{2+} et l'atome de cuivre Cu forment un **couple oxydant réducteur** (ou couple rédox). Ce couple est noté $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ (toujours noté dans l'ordre oxydant / réducteur).

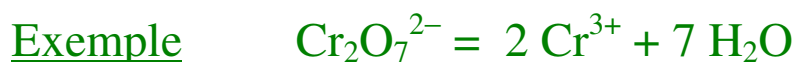
Pour écrire une demi-équation électronique, on écrit les espèces du couple oxydant réducteur de part et d'autres du signe = (l'oxydant à gauche si c'est une réduction ; le réducteur à droite si c'est une oxydation).



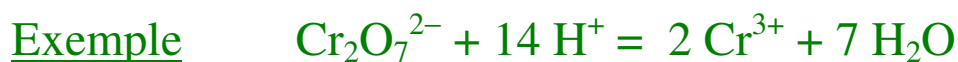
On ajuste les coefficients stœchiométriques des éléments autres que O et H (s'il y en a).



Ajouter des molécules d'eau pour assurer la conservation de l'élément oxygène.



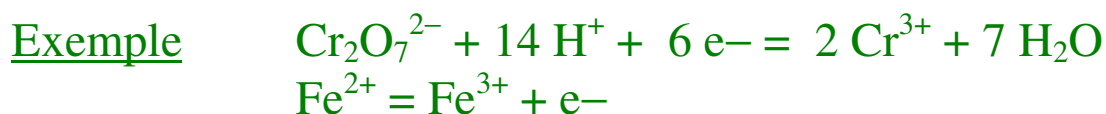
Ajouter des ions H^+ pour assurer la conservation de l'élément hydrogène.



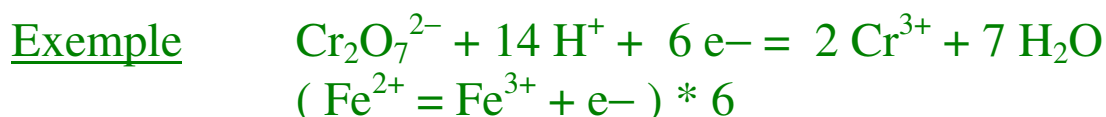
Ajouter des électrons pour assurer la conservation des charges.



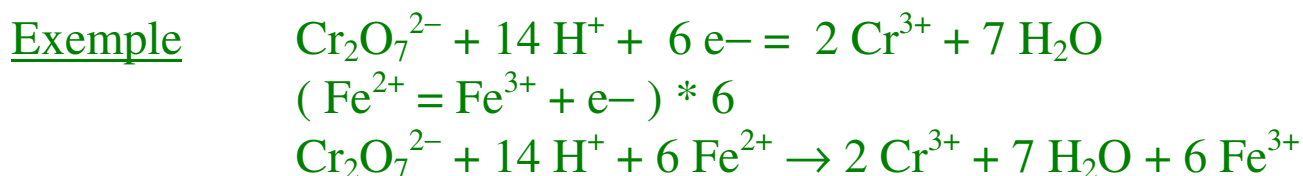
Pour obtenir l'équation redox, on écrit les deux demi équations électroniques l'une au dessus de l'autre.



On multiplie les demi équations électroniques pour qu'il y ait autant d'électrons cédés que d'électrons captés.



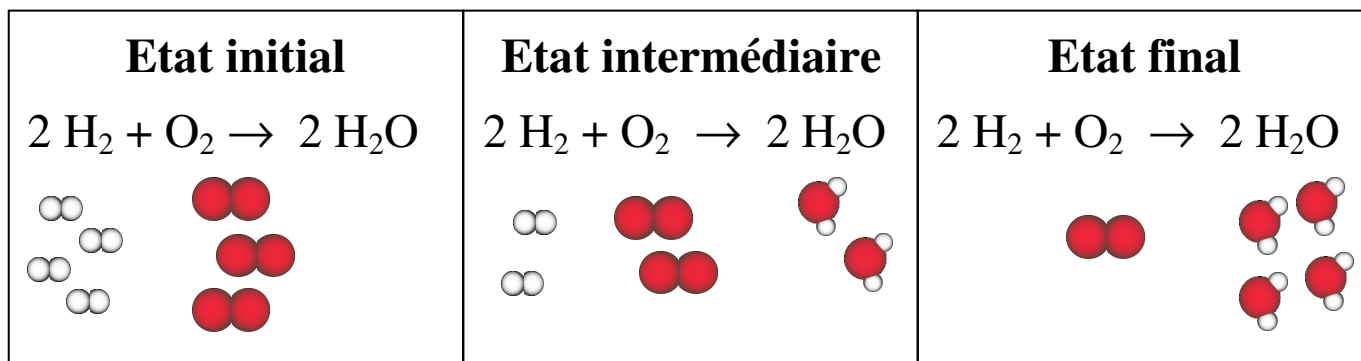
On ajoute tous les membres de gauche à gauche de la flèche et tous les membres de droite à droite de la flèche (sauf les électrons).



On simplifie les espèces qui apparaissent non modifiées à gauche et à droite de la flèche.

1.1.6 Evolution de la composition d'un système

On mélange du dihydrogène, du dioxygène et on initie la réaction :



La quantité (finale ou intermédiaire) d'une espèce (n) est égale à la quantité initiale de cette espèce (n_i) plus la variation de la quantité de cette espèce (Δn) :

$$n (\text{espèce}) = n_i (\text{espèce}) + \Delta n (\text{espèce})$$

n : quantité de matière d'une espèce chimique ; en mol.

n_i : quantité initiale de matière de cette espèce ; en mol.

Δn : variation de la quantité de matière de l'espèce ; en mol.

Exemples $n (\text{O}_2) = n_i (\text{O}_2) + \Delta n (\text{O}_2) = 3,0 - 2,0 = 1,0 \text{ mol.}$

$n (\text{H}_2) = n_i (\text{H}_2) + \Delta n (\text{H}_2) = 4,0 - 4,0 = 0,0 \text{ mol.}$

$n (\text{H}_2\text{O}) = n_i (\text{H}_2\text{O}) + \Delta n (\text{H}_2\text{O}) = 0,0 + 4,0 = 4,0 \text{ mol.}$

Remarque $\Delta n (\text{réactif}) < 0$ et $\Delta n (\text{produit}) > 0$

1.1.7 Avancement d'une réaction

La quantité de matière, notée « x », appelée avancement de la réaction, permet de suivre l'évolution de la composition d'un système au cours d'une transformation chimique :

$$x = -\frac{\Delta n(\text{réactif})}{\nu(\text{réactif})} = \frac{\Delta n(\text{produit})}{\nu(\text{produit})}$$

Exemple
$$x = - \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{2} = - \frac{\Delta n(\text{O}_2)}{1} = \frac{\Delta n(\text{H}_2\text{O})}{2}$$

1.1.8 Avancement maximal d'une réaction

L'avancement maximal de la transformation est atteint quand un réactif (ici le dihydrogène) a été totalement consommé. Ce réactif est appelé le réactif limitant.

L'avancement maximal est déterminé par :
$$\min \left(\frac{n_i(\text{réactif})}{\nu(\text{réactif})} \right)$$

Exemple
$$\frac{n_i(\text{H}_2)}{2} = \frac{4,0}{2} = 2,0 \text{ mol. et } \frac{n_i(\text{O}_2)}{1} = \frac{3,0}{1} = 3,0 \text{ mol.}$$

H_2 est le réactif limitant et $x_{\max} = 2,0 \text{ mol.}$

1.1.9 Tableau d'avancement

On représente souvent sous forme de tableau l'évolution de la composition d'un système.

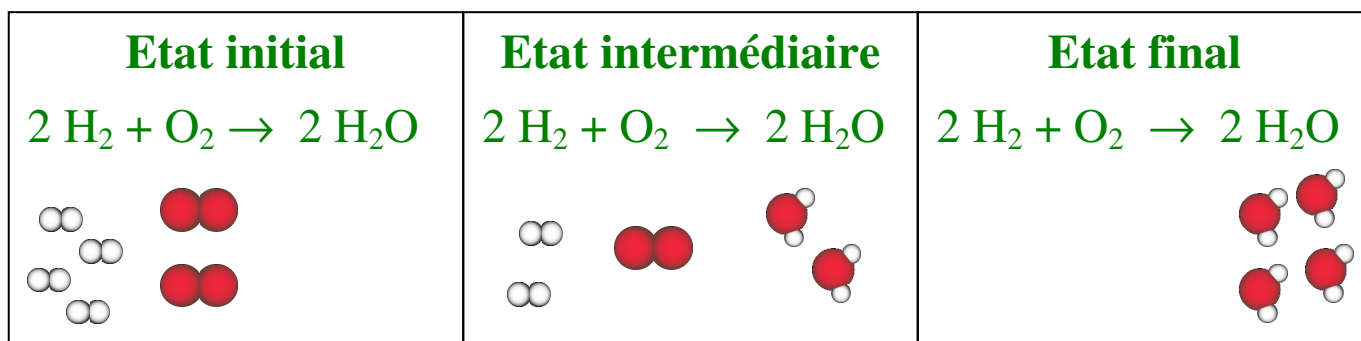
Exemple

{ en mol. }	avancement	2 H ₂	+	O ₂	→	2 H ₂ O
état initial	0	n _i (H ₂)		n _i (O ₂)		0
état interm.	x	n _i (H ₂) - 2 * x		n _i (O ₂) - x		0 + 2 * x
état final	x _{max}	n _i (H ₂) - 2 * x _{max}		n _i (O ₂) - x _{max}		0 + 2 * x _{max}

1.1.10 Transformations totale et non totale

Dans les conditions stoechiométriques, tous les réactifs sont consommés entièrement.

Exemple



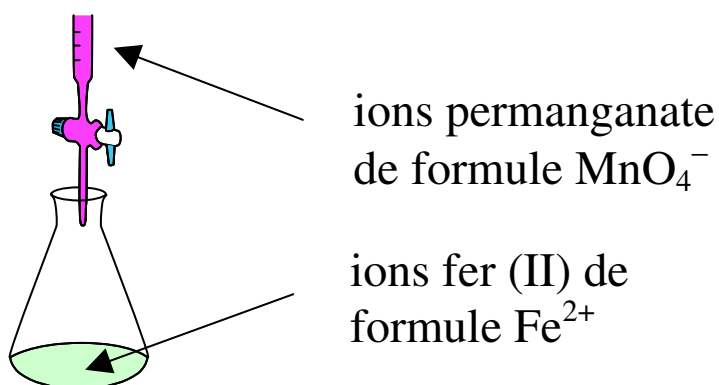
On estime qu'une transformation est totale si, dans les conditions stoechiométriques, au moins 99% des réactifs réagissent.

Une transformation qui ne satisfait pas au critère ci-dessus est qualifiée de non totale (partielle, incomplète, équilibrée, ...). Dans ce cas l'avancement final ne parvient pas à la valeur maximale :

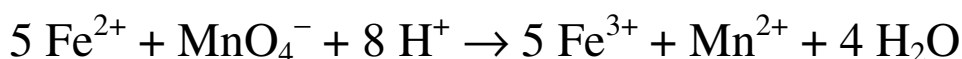
$$X_{\text{final}} < X_{\text{maximal}}$$

1.1.11 Titrage avec suivi colorimétrique

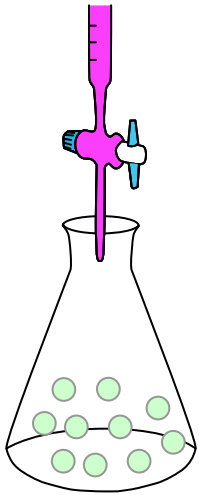
On ajoute progressivement une solution d'ions permanganate à une solution d'ions fer (II) en milieu acide.



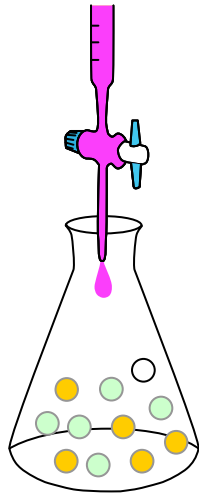
Equation de la réaction :



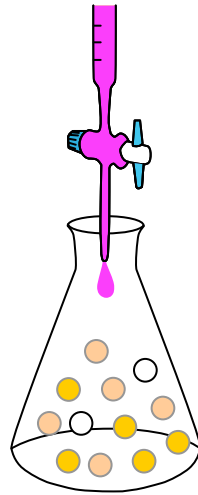
Les ions H^+ sont introduits dans l'erlenmeyer en excès. La concentration des ions permanganate est connue avec précision : c'est le **réactif titrant**. La transformation chimique permet de déterminer la concentration, inconnue, des ions Fe^{2+} .



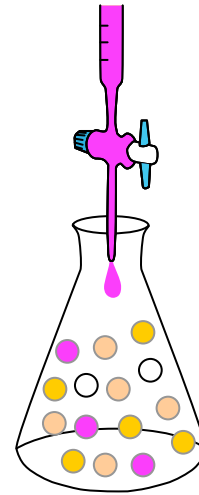
état initial :
seuls les ions
 Fe^{2+} verts
pâles sont
présents



transf. rédox :
formation des
ions Fe^{3+} jaunes
pâles et des ions
 Mn^{2+} incolores



équivalence :
tous les ions
 Fe^{2+} ont été
consommés



transf. terminée :
les ions MnO_4^-
violets
s'accumulent

L'équivalence est repérée par la persistance de la teinte violette (à la goutte près).

A l'équivalence, les réactifs (MnO_4^- et Fe^{2+}) ont été introduits dans l'erenmeyer en proportions stœchiométriques puisqu'ils ont tous été consommés :

$$x_{\max} = \frac{n_i(\text{Fe}^{2+})}{5} = \frac{n_i(\text{MnO}_4^-)}{1}$$

1.2 Structure des entités chimiques

1.2.1 Schéma de Lewis

Le numéro de colonne de la ligne du tableau permet de connaître le nombre d'électrons de valence d'un atome :

1 H hydrogène							2 He hélium
3 Li lithium	4 Be béryllium	5 B bore	6 C carbone	7 N azote	8 O oxygène	9 F fluor	10 Ne néon
11 Na sodium	12 Mg magnésium	13 Al aluminium	14 Si silicium	15 P phosphore	16 S soufre	17 Cl chlore	18 Ar argon

Exemples

L'élément chimique **bore** de symbole **B** :

- ligne n°2 : la couche de valence est la n°2
- colonne n°3 de la ligne n°2 : la couche de valence contient 3 électrons

L'élément chimique **hélium** de symbole **He** :

- ligne n°1 : la couche de valence est la n°1
- colonne n°2 de la ligne n°1 : la couche de valence contient 2 électrons

On nomme **schéma de Lewis** la représentation en doublets liants et non liants d'un atome, d'un ion ou d'une molécule.

Schéma de Lewis des atomes

Les électrons de la couche de valence sont représentés par des points s'ils sont célibataires et par un trait s'ils forment un doublet que l'on place autour du symbole de l'élément.

Pour la couche de valence n°1, l'atome possède min. $(n_v, 2 - n_v)$ électron célibataire avec n_v le nombre d'électrons de valence.

Exemple l'hélium de symbole He possède $n_v = 2$ électrons sur sa couche de valence et min. $(2, 2 - 2) = 0$ électron célibataire



Pour les couches de valence $n^\circ 2$ et 3 , l'atome possède min. $(n_v, 8 - n_v)$ électrons célibataires avec n_v le nombre d'électrons de valence.

Exemple l'atome d'oxygène possède $n_v = 6$ électrons sur sa couche de valence dont min. $(6, 8 - 6) = 2$ électrons célibataires



Schéma de Lewis des ions monoatomiques

Un ion de charge négative possède plus d'électrons que l'atome correspondant.

Exemple l'ion sulfure S^{2-} possède 18 électrons
l'atome de soufre S possède 16 électrons

Un ion de charge positive possède moins d'électrons que l'atome correspondant.

Exemple l'ion sodium Na^+ possède 10 électrons
l'atome de sodium Na possède 11 électrons

Le schéma de Lewis est construit de la même manière que pour l'atome mais on précise la charge de l'ion entourée d'un cercle.

Exemple l'ion sulfure S^{2-} possède $n_v = 8$ électrons sur sa couche de valence et min. $(8, 8 - 8) = 0$ électron célibataire



Schéma de Lewis des molécules

Mis à part les gaz nobles, les atomes cherchent à saturer leur couche de valence en formant des ions ou des molécules.

Dans une molécule, chaque atome met en commun ses électrons de valence pour former une liaison de covalence.



Les électrons qui ne sont pas engagés dans une liaison de covalence forment des doublets non liants.



L'état de stabilité de la molécule est obtenu quand tous ses atomes ont leur couche de valence saturée.

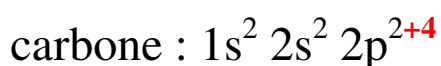
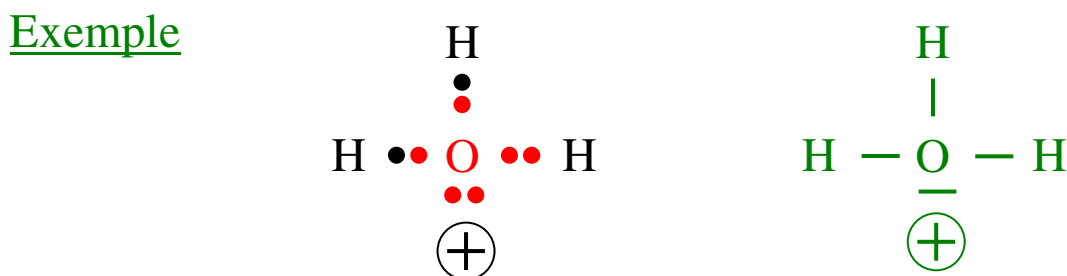


Schéma de Lewis des ions polyatomiques

Le schéma de Lewis d'un ion s'établit de la même manière que pour une molécule mais on précise la charge de l'ion.



La charge de l'ion est positive s'il manque un (ou plusieurs électrons) de valence à un de ses atomes. La charge est négative dans le cas contraire.

Exemple



Normalement tous les atomes de la molécule ou de l'ion ont leur couche de valence saturée. Il arrive parfois qu'il manque un (ou plusieurs) doublet d'électrons autour d'un atome. Cette **lacune** est représentée par un petit rectangle vide.

Exemple

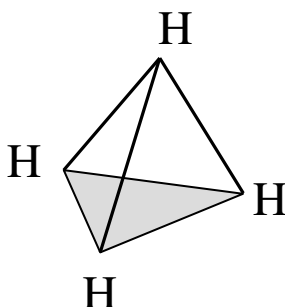
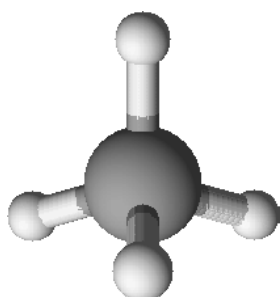


1.2.2 Géométrie des molécules

Les doublets d'électrons (liants ou non) sont chargés négativement et se repoussent. La géométrie de la molécule correspondant à la disposition spatiale qui éloigne au maximum les doublets.

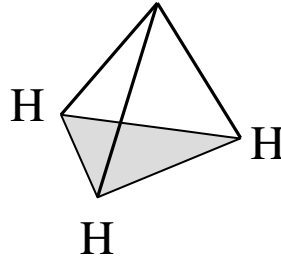
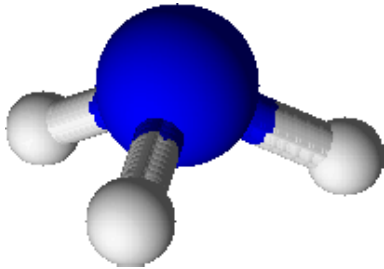
Exemples

Le méthane (CH₄). L'atome de carbone est entouré de quatre doublets liants. La molécule est tétraédrique.

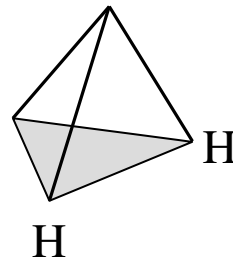
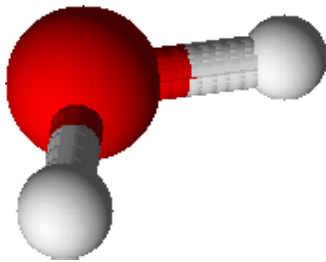


tétraèdre : pyramide à base triangulaire

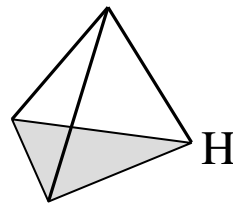
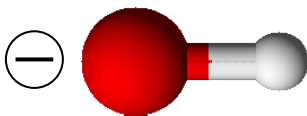
L'ammoniac (NH_3). L'atome d'azote est entouré de trois doublets liants et un doublet non liant. La molécule est pyramidale (à base triangulaire).



L'eau (H_2O). L'atome d'oxygène central possède 2 doublets liants et 2 doublets non liants. La molécule est plane.



L'ion hydroxyde (OH^-). L'atome d'oxygène central possède 1 doublet liant et 3 doublets non liants. La molécule est linéaire.



1.2.3 L'électronégativité

C'est une mesure de la tendance d'un élément à attirer les électrons.
Electronégativité de quelques éléments dans l'échelle de Pauling :

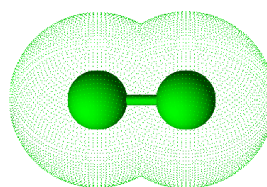
H 2,1							He
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,9	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar

Approximativement, l'électronégativité augmente le long d'une ligne et diminue le long d'une colonne de la classification périodique des éléments.

1.2.4 Polarisation permanente d'une liaison

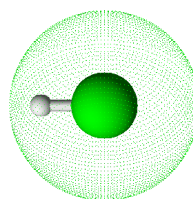
Si deux atomes liés d'une molécule ont même électronégativité, les électrons de la liaison sont partagés de manière égale par les deux atomes.

Exemple



Si deux atomes liés d'une molécule ont des électronégativités différentes, l'atome le plus électronégatif attire à lui les électrons de la liaison. Cette liaison est polarisée et constitue un dipôle électrostatique permanent.

Exemple



δ représente une charge partielle ($0 < \delta < 1$)

la flèche sur la liaison indique son sens de polarisation
(du + vers le -)

On note $\Delta\chi$ (prononcer delta khi) la différence d'électronégativité entre deux atomes liés. Plusieurs cas sont possibles :

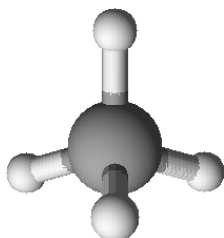
Différence d'électronégativité	Caractère de la liaison	Exemple
$ \Delta\chi < 0,5$	non polarisée	F – F
$0,5 \leq \Delta\chi < 1,6$	polarisée	$^{+\delta}\text{H} \rightarrow -\text{F}^{-\delta}$
$ \Delta\chi > 2,0$	ionique	$\text{Na}^+ \text{F}^-$

1.2.5 Polarité d'une molécule

Une molécule est polaire si les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas superposés.

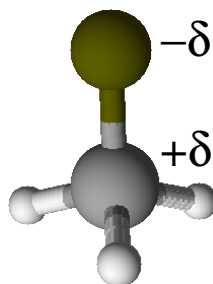
Exemples

Méthane
 CH_4



les liaisons C – H ne sont pas polarisées ($|\Delta\chi| = 2,5 - 2,1 = 0,4$). La molécule ne possède pas de charge partielle et la **molécule** n'est pas polaire.

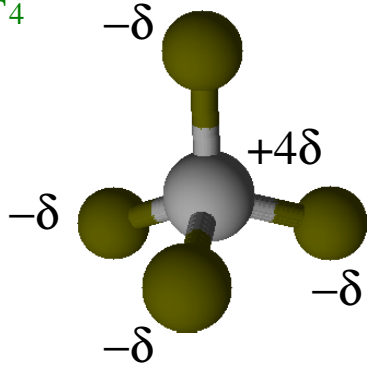
Monofluorométhane
 CH_3F



la liaison C – F est polarisée ($|\Delta\chi| = 4,0 - 2,5 = 1,5$). Les charges partielles se répartissent sur les atomes de la molécule qui reste électriquement neutre. Les charges positive et négative ne sont pas superposés et la molécule est polaire.

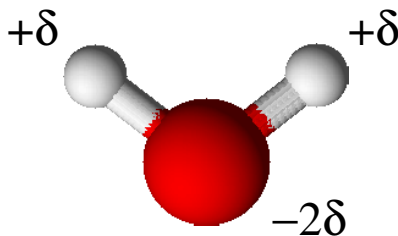
Tétrafluorométhane

CF₄



toutes les liaisons sont polarisées. Le barycentre des charges négatives est situé au centre du tétraèdre ayant pour sommets les atomes de fluor. Les barycentres des charges positive et négatives sont confondus et la molécule n'est pas polaire.

L'eau



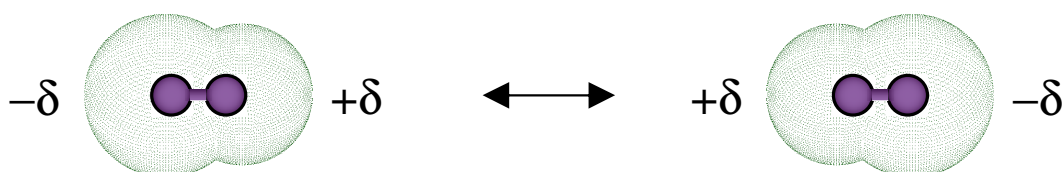
les liaisons O – H sont polarisées ($|\Delta\chi| = 3,5 - 2,1 = 1,4$). Le barycentre des charges positives est situé entre les deux atomes d'hydrogène. Les barycentres des charges positives et négative ne sont pas superposés et la molécule est polaire.

1.2.6 Polarisation instantanée d'une liaison

Dans la zone correspondant à la liaison covalente, les électrons sont en mouvement permanent.

Si on observe leurs déplacements sur un intervalle de temps assez long, ces électrons sont aussi souvent près d'un noyau que de l'autre.

Cependant, à un instant donné, il y a une forte chance pour que ces électrons ne soient pas équitablement répartis dans la zone qui correspond à la liaison, ce qui crée un dipôle électrostatique instantané.

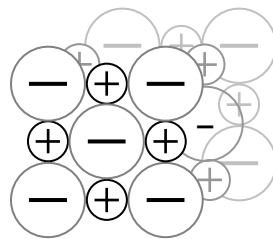


Une liaison covalente qui ne constitue pas un dipôle électrostatique permanent peut donc être polarisée de manière fugace.

1.2.7 Cohésion des solides

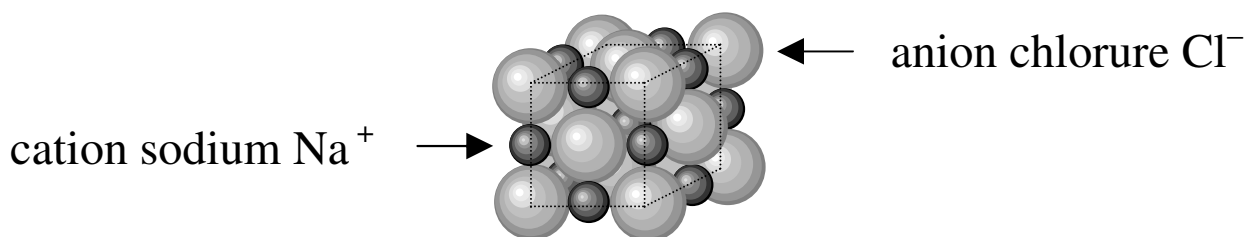
On distingue deux types de solides : le solide ionique et le solide moléculaire.

Le solide ionique est constitué d'anions et de cations ordonnés dans l'espace. Chaque ion est entouré d'ions de signes opposés. Le solide ionique est électriquement neutre.



La cohésion du solide ionique a pour origine l'interaction électrostatique entre les anions et les cations que l'on nomme **liaison ionique**.

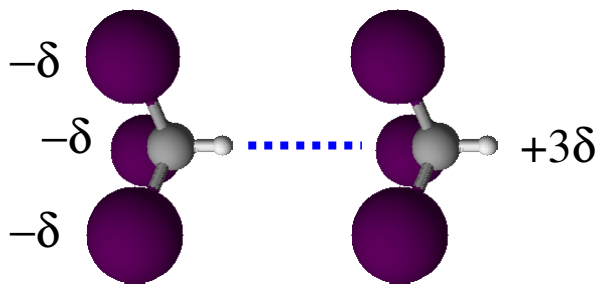
Exemple le chlorure de sodium



Le solide moléculaire est formés de molécules. La cohésion des solides moléculaires a pour origine l'interaction électrostatique entre molécules polaires.

L'interaction électrostatique peut être permanente ou instantanée. Elle est nommée **liaison de van der Waals**.

Exemples



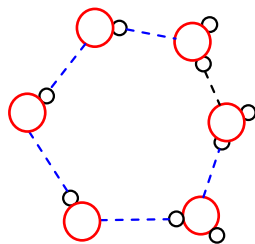
interaction électrostatique
permanente



interaction électrostatique
instantanée

Certaines liaisons de van der Waals prennent le nom de **ponts hydrogène**. Elles sont 10 fois plus solides que les liaisons de van der Waals. Elles se forment entre des atomes d'hydrogène (porteurs d'une charge partielle positive) et des atomes très électronégatifs (F, O, N).

Exemple

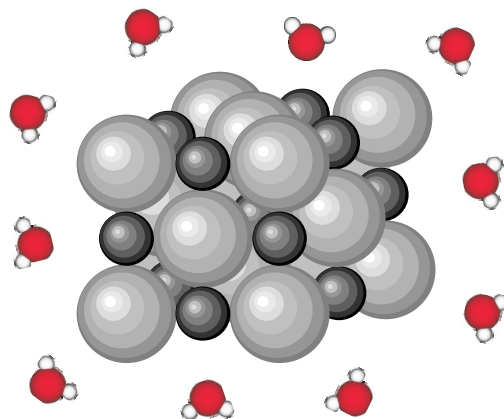


glace
(liaisons hydrogène en bleu)

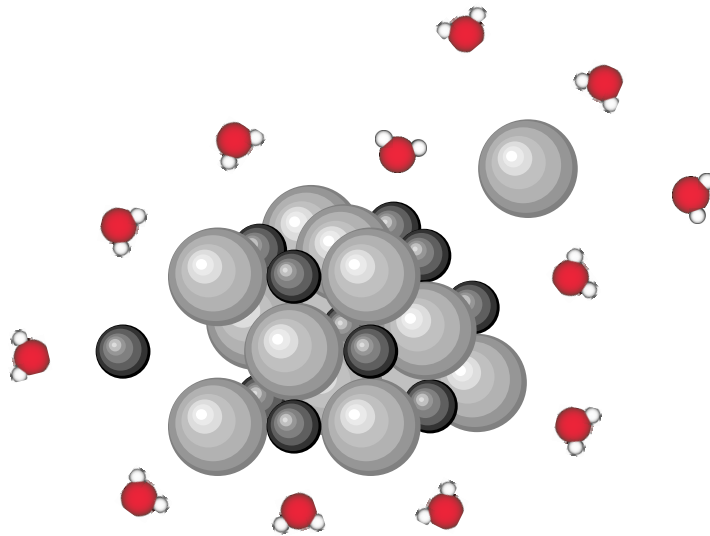
1.2.8 Dissolution des solides ioniques dans l'eau

Un solide ionique est plongé dans l'eau. Une molécule d'eau est polaire.

Les molécules d'eau à la surface du solide affaiblissent les liaisons ioniques entre les ions (en raison de la valeur élevée de la constante diélectrique de l'eau)

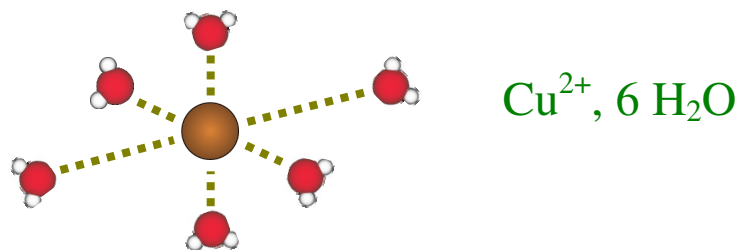


Des ions se détachent de l'édifice sous l'effet de l'agitation thermique (on dit que le cristal se dissocie)



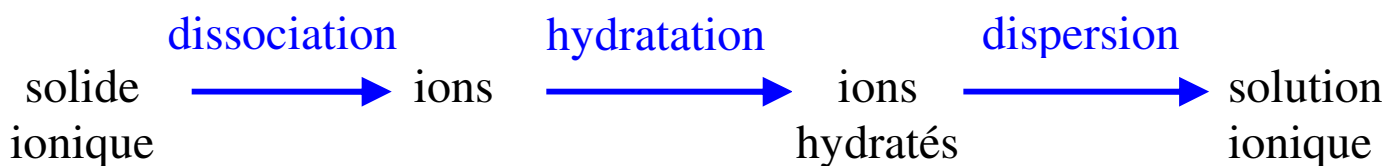
Un ion libéré établit des liaisons électrostatiques avec les molécules d'eau (on dit que l'ion s'hydrate).

Exemple l'ion Cuivre II hexahydraté

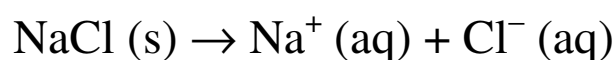


Les ions hydratés se dispersent dans la solution sous l'effet de l'agitation thermique.

Résumé



L'équation de réaction de dissolution correspondante est :



NaCl (s) est le seul réactif (forcément limitant), ainsi on a :

$$x_{\max} = n_i (\text{NaCl}) / 1 \quad \text{et} \quad n (\text{Na}^+) = n (\text{Cl}^-) = 0 + x_{\max}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n(\text{Na}^+)}{V} \quad \text{et} \quad [\text{Cl}^-] = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V}$$

$[\text{Na}^+]$: concentrations molaire de l'ion Na^+ ; en mol.L^{-1}

$[\text{Cl}^-]$: concentrations molaire de l'ion Cl^- ; en mol.L^{-1}

V : volume de la solution ; en L

n : quantité de matière ; en mol.

n_i : quantité initiale de matière ; en mol.

Remarque NaCl a été entièrement consommé mais on utilise quand même la notation $c (\text{NaCl})$ pour évoquer la concentration molaire en soluté de la solution obtenue.

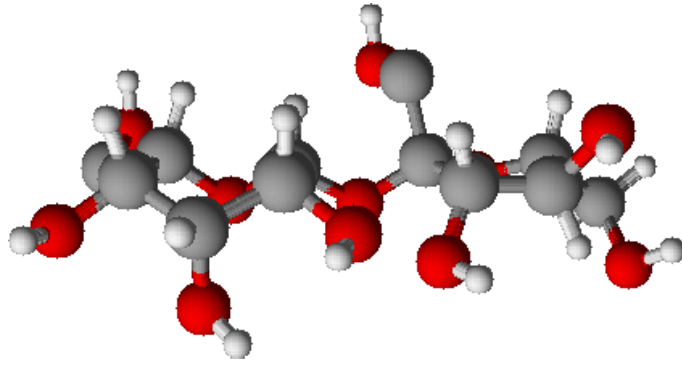
1.2.9 Solubilité et miscibilité

La **solubilité** désigne l'aptitude d'un soluté solide à se dissoudre dans un solvant liquide.

Le soluté (solide ionique ou moléculaire) se dissout parce que les interactions entre le solvant et le soluté sont plus fortes que les interactions qui assuraient la cohésion du soluté ou du solvant.

Exemples

Le sucre se dissout dans l'eau car les interactions entre les molécules d'eau et les molécules de sucre sont plus fortes que les interactions entre les molécules de sucre.



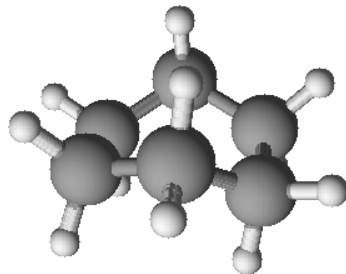
saccharose

Le sel se dissout dans l'eau car les interactions entre les ions (Na^+ et Cl^-) et l'eau sont plus fortes que les interactions entre les ions Na^+ et Cl^- .

La **miscibilité** désigne l'aptitude d'un liquide à se mélanger à un autre liquide pour former une solution homogène.

Exemple

Le cyclohexane ne se dissout pas dans l'eau. Les molécules de cette espèce chimique ne sont pas polaires. Les interactions entre les molécules d'eau et les molécules de cyclohexane (liaisons de van der Waals) sont moins fortes que les interactions entre les molécules d'eau (ponts hydrogène).



Plus les molécules d'un soluté peuvent donner d'interactions avec celles du solvant, plus grande sera sa solubilité. Il en est de même pour la miscibilité entre le solvant et un autre liquide.

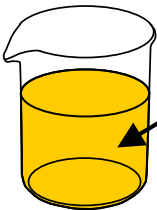
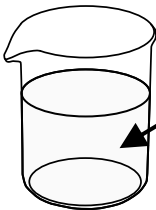
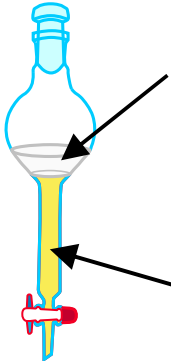
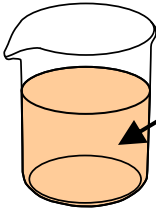
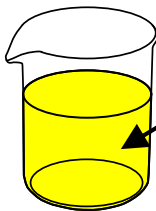
Deviner la miscibilité ou la solubilité de deux espèces chimiques n'est pas chose aisée. On retiendra deux principes simples :

- une espèce chimique polaire est soluble ou miscible dans un solvant polaire et n'est pas soluble ou miscible dans un solvant non polaire.

- une espèce chimique non polaire est soluble ou miscible dans un solvant non polaire et n'est pas soluble ou miscible dans un solvant polaire.

1.2.10 Extraction liquide-liquide

Principe

	1 ^{ère} phase	2 ^{ème} phase
Avant	 <p>espèce n°1 espèce n°2 espèce n°3 ...</p>	 <p>solvant</p>
Mélange	 <p>ampoule à décanter</p> <p>phase de plus faible densité</p> <p>phase de plus forte densité</p>	
Après	 <p>espèce n°1 espèce n°2 espèce n°3 ...</p>	 <p>solvant espèce n°2</p>

Choix pour mener une extraction par solvant :

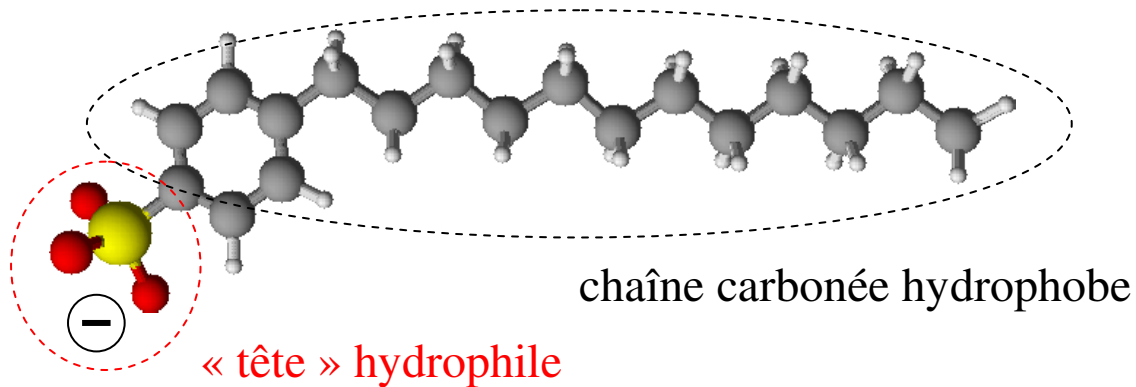
miscibilité : les deux phases ne sont pas miscibles

solubilité : l'espèce chimique à extraire est plus soluble dans le solvant que dans la première phase

- état physique : le solvant est liquide à la température d'extraction (utiliser les températures de fusion θ_f et d'ébullition θ_{eb})
- dangerosité : choisir le solvant qui présente le moins de danger (toxique, inflammable, corrosif...)

1.2.11 Les tensioactifs

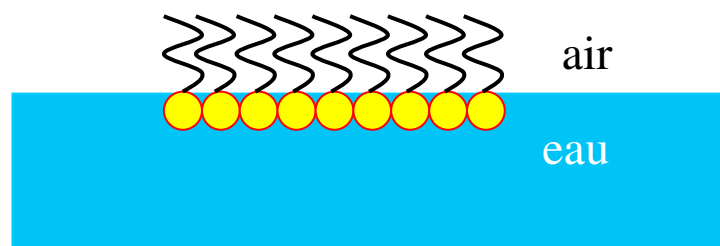
La molécule de l'acide dodecylbenzene sulfonate possède une partie qui aime l'eau (hydrophile) et une partie qui n'aime pas l'eau (hydrophobe).



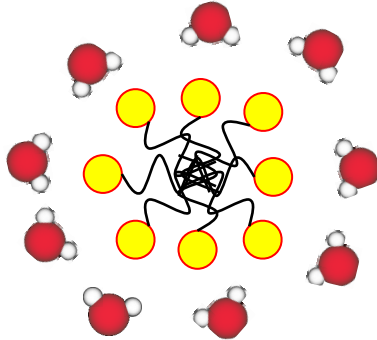
Ainsi cette molécule possède un double caractère : à la fois hydrophile et hydrophobe (on dit amphiphile).

Dans l'eau, les molécules de cette espèce chimique se rassemblent à la surface. Elles forment alors un film avec la tête hydrophile orientée vers l'eau et la chaîne hydrophobe orientée vers l'air.

On appelle **tensioactif** une espèce chimique qui modifie la tension superficielle à la surface entre deux milieux.



Quand toute la surface de l'eau est occupée, il se forme des agrégats de molécules, appelées micelles. Les chaînes hydrophobes se rassemblent et les têtes hydrophiles sont tournées vers l'extérieur, pour former la surface de contact avec l'eau.



La micelle peut emprisonner une espèce chimique apolaire comme un lipide.

Exemples

La mayonnaise est un émulsion stable d'huile et d'eau. L'espèce tensioactive (une lécithine) contenue dans le jaune d'œuf enrobe les gouttelettes d'huile en mettant à leur contact leur partie hydrophobe, et les dispersent dans l'eau du jaune d'œuf.

Un savon, contenant une espèce tensioactive, forme des micelles avec le gras des taches qui se dispersent dans l'eau de rinçage.

Lorsque le nombre de $-CH_2-$ dans la chaîne carbonée augmente, le caractère hydrophobe de la molécule amphiphile augmente.

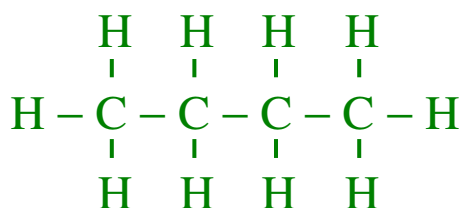
1.3 Applications aux espèces chimiques organiques

1.3.1 Formules développée et semi-développée

Les molécules organiques sont des assemblages d'atomes de carbone et d'hydrogène liés entre eux par des liaisons de covalence. D'autres atomes liés peuvent être présents.

Dans la formule développée tous les atomes sont écrits et chaque liaison de covalence est représentée par un segment.

Exemple butane de formule brute C_4H_{10}



La formule semi-développée est une forme condensée de la formule développée pour laquelle on ne représente plus les liaisons de covalence avec l'atome d'hydrogène.

Exemple $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

Il existe des molécules qui possèdent des liaisons de covalence double ou des liaisons de covalence triple.

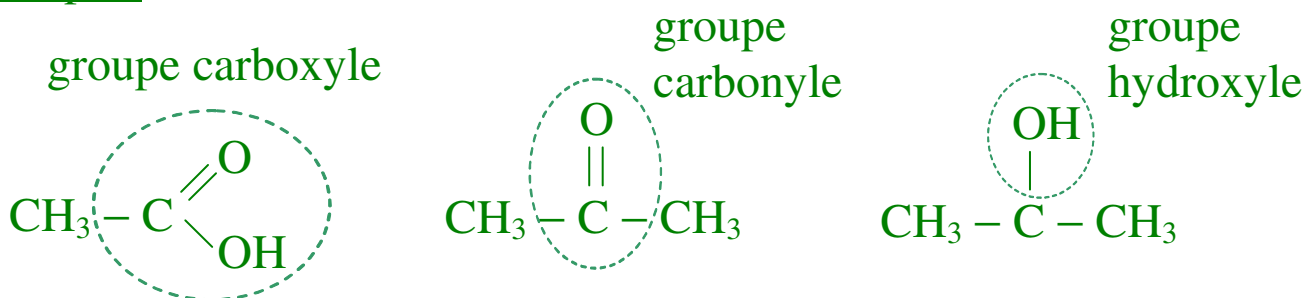
Exemples $CH_2 = CH_2$ $CH \equiv C - CH_3$

1.3.2 Les groupes caractéristiques

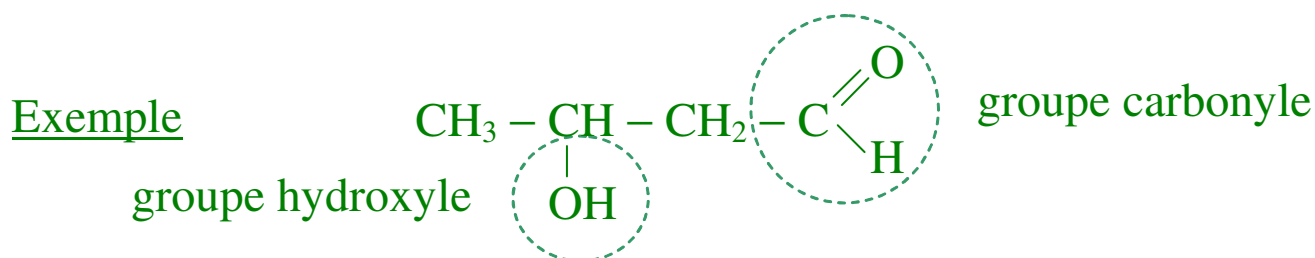
Les liaisons C – C et C – H présentent une très grande solidité. Les transformations chimiques se font donc à des endroits plus fragiles de la molécule que l'on appelle des groupes caractéristiques.

Un groupe caractéristique dans une molécule est un ensemble d'atomes liés entre eux et qui n'est pas formé uniquement de carbone, d'hydrogène et de liaisons simples.

Exemples



Certaines molécules contiennent plusieurs groupes caractéristiques.

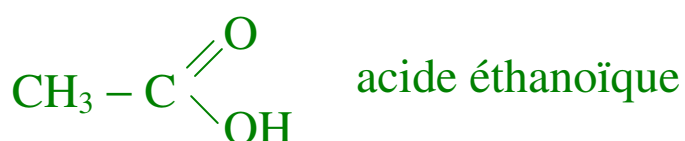
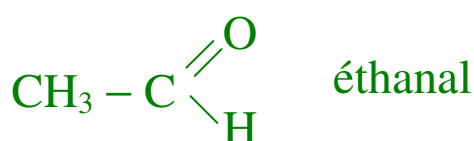
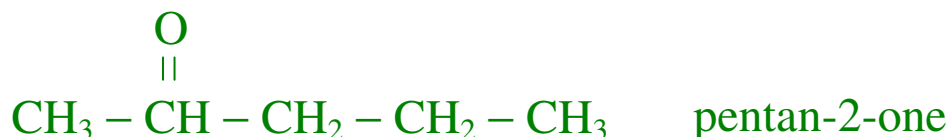
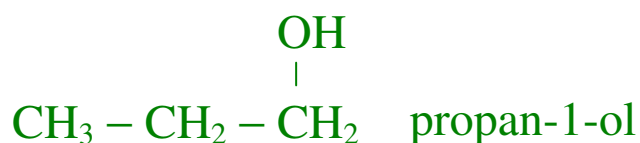
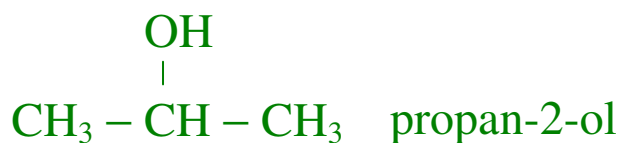


Une molécule organique est toujours constituée d'un squelette carboné et éventuellement d'un groupe caractéristique (dont les propriétés définissent une famille chimique).

famille	aldéhyde	cétone	alcool	acide carboxylique
formule développée du groupe caractéristique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C}- \end{array}$	$-\text{O}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$
nom du groupe caractéristique	carbonyle	carbonyle	hydroxyle	carboxyle
nom de la molécule	... al	... one	... ol	acide ... oïque

Remarque au bout des liaisons « pendantes » il y a un morceau de molécule organique (avec au moins un carbone)

Exemples



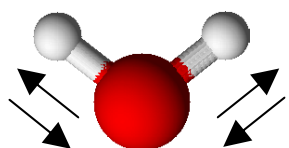
1.3.3 Spectroscopie infrarouge

Une espèce chimique peut interagir avec un rayonnement électromagnétique.

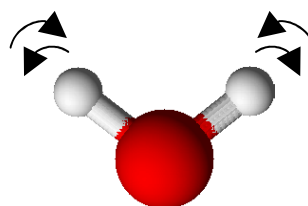
L'étude du rayonnement absorbé ou émis par une espèce chimique s'appelle la spectroscopie.

L'énergie d'une radiation infrarouge absorbée par la molécule est transformée en vibrations des liaisons.

Exemples



élongation

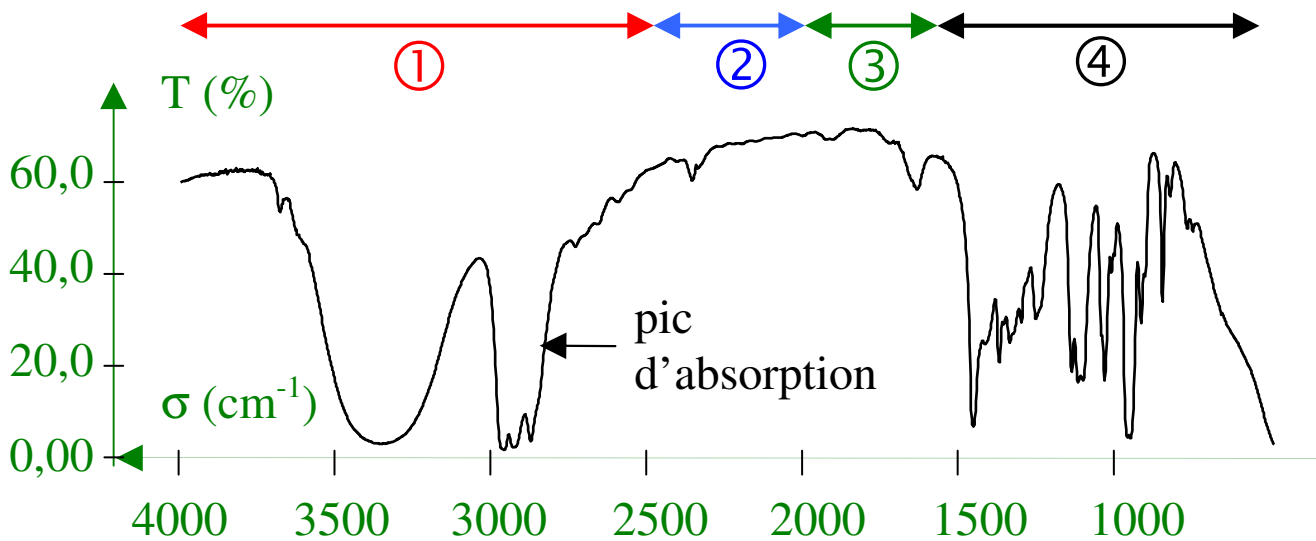


déformation

La fréquence des vibrations dépend de la masse des atomes et de la solidité de la liaison.

En conséquence, le spectre infrarouge renseigne sur les liaisons présentes (ou absentes) dans la molécule permettant ainsi d'en déduire la présence (ou l'absence) de groupes caractéristiques.

Exemple spectre infrarouge du pentan-3-ol en phase liquide



- ① élongation des liaisons simples avec hydrogène C-H ; O-H ; N-H
- ② élongation des liaisons triples C≡N ; C≡C
- ③ élongation des liaisons doubles C=C ; C=O ; C=N
- ④ vibration des squelettes carbonés ou région des liaisons simples C-O ; C-F ; C-C (rarement utilisée pour identifier les groupes caractéristiques)

Remarques la transmittance « T » est l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon exprimée en pourcentage
le nombre d'onde « σ » (prononcer sigma) est l'inverse de la longueur d'onde ($\sigma = 1 / \lambda$)

Les liaisons triples sont plus solides que les liaisons doubles. Les liaisons doubles sont plus solides que les liaisons simples.

Exemple

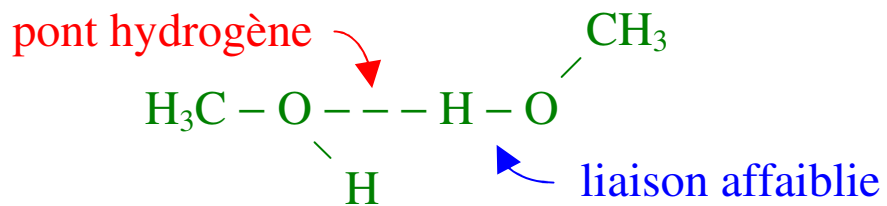


Plus une liaison est solide, plus le nombre d'onde d'absorption σ est grand.

Exemples $\sigma (\text{C} - \text{C}) \cong 1000 \text{ cm}^{-1}$ $\sigma (\text{C} = \text{C}) \cong 1600 \text{ cm}^{-1}$
 $\sigma (\text{C} \equiv \text{C}) \cong 2250 \text{ cm}^{-1}$

Une liaison covalente polarisée est affaiblie par la présence de ponts hydrogène.

Exemple

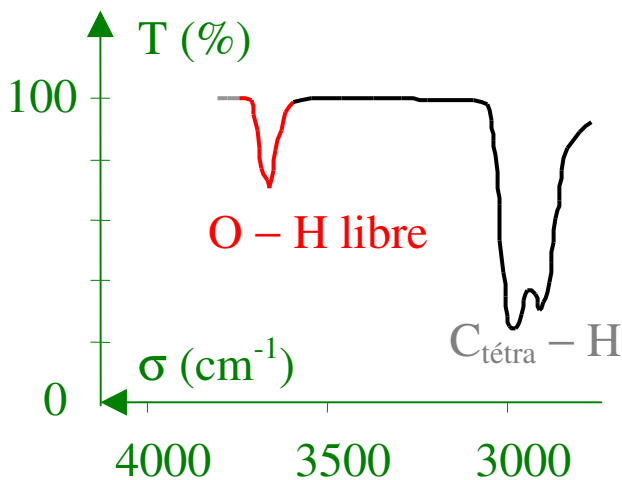


L'affaiblissement de la liaison a pour conséquence de diminuer le nombre d'onde σ du rayonnement infrarouge absorbé par cette liaison polarisée.

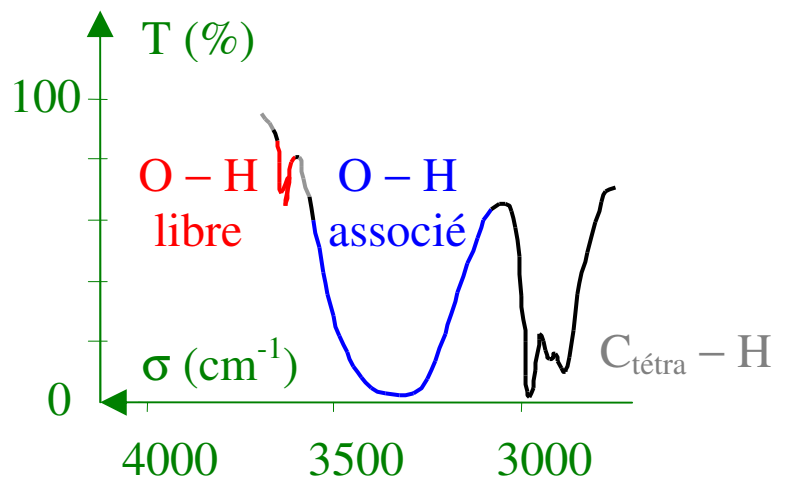
Par ailleurs, on observe un élargissement de la bande d'absorption.

Exemple

éthanol gazeux (pas de pont hydrogène)



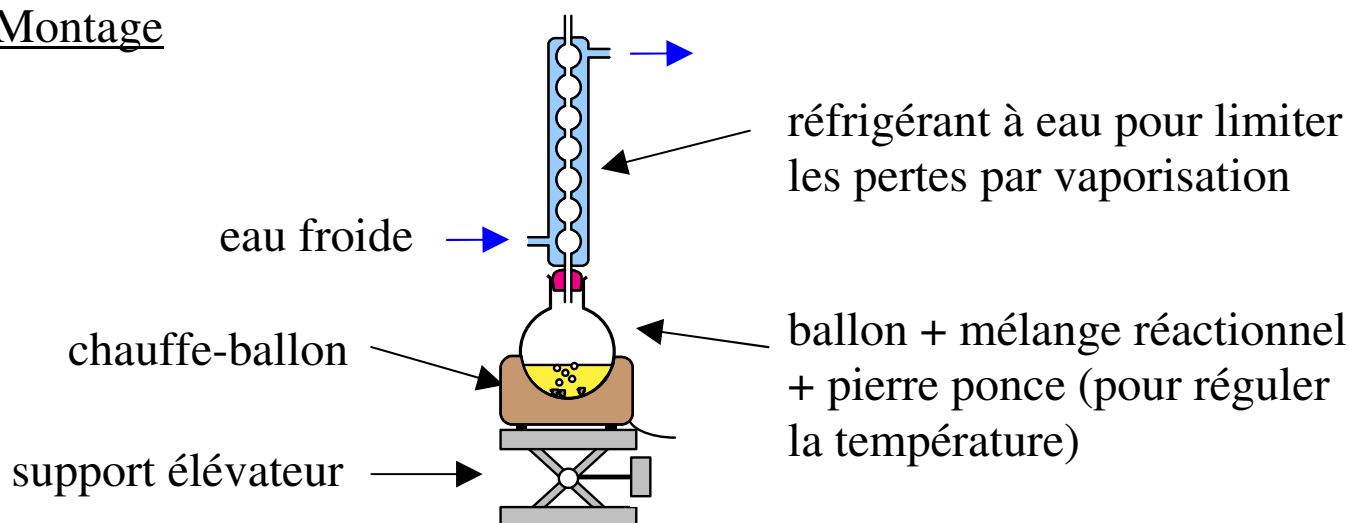
éthanol liquide (présence de ponts hydrogène)



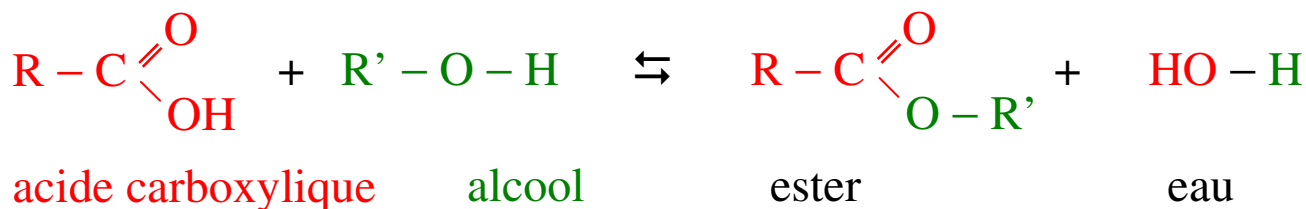
1.3.4 Synthèse d'espèces chimiques organiques

On prendra dans cette partie, l'exemple de la synthèse d'un ester.

Montage



Un ester peut être obtenu par la réaction d'un acide carboxylique $R-CO_2H$ avec un alcool $R'-OH$ selon l'équation de réaction :



Cette réaction, nommée estérification est non totale et lente.

On ajoute un catalyseur pour augmenter la vitesse d'une transformation chimique sans modifier l'avancement final.

Exemple l'ajout d'une faible quantité d'un acide fort augmente la vitesse d'estérification. La durée de la transformation est ainsi diminuée.

La température permet de modifier la vitesse d'une transformation chimique sans modifier l'avancement final.

Exemple

l'augmentation de la température augmente la vitesse d'estérification. La durée de la transformation est ainsi diminuée.

Le rendement « η » de la synthèse est donné par le quotient de la quantité finale d'ester obtenue (produit désiré) par la quantité maximale d'ester attendue :

$$\eta = \frac{n(\text{ester})}{n_{\text{max}}(\text{ester})}$$

La purification consiste à éliminer les impuretés contenues dans le milieu réactionnel afin d'obtenir le produit désiré pur.

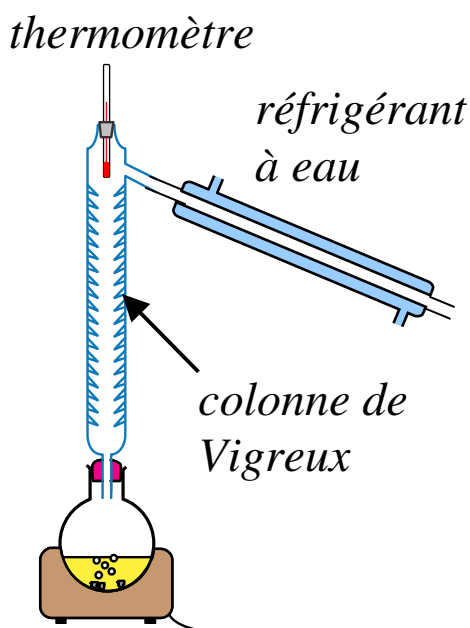
Les impuretés peuvent être des réactifs, des produits, le solvant, un catalyseur, ...

Exemples



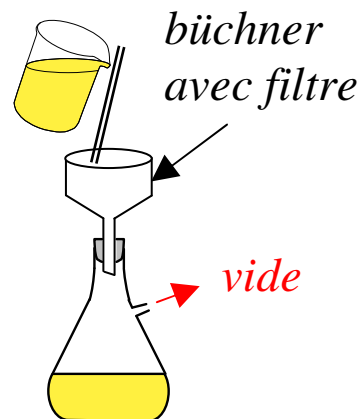
extraction liquide-liquide

l'espèce chimique à purifier est plus soluble dans le solvant que dans le milieu réactionnel



distillation fractionnée

séparation des constituants d'un mélange liquide homogène



filtration

séparation des solides et des liquides

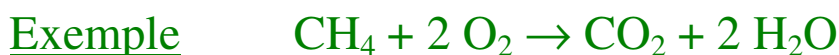
Différents types d'analyse permettent d'identifier et de contrôler la pureté du produit synthétisé : chromatographie sur couche mince (CCM), spectroscopies UV-visible, IR et RMN, température de fusion (avec un banc Koffler par exemple).

1.3.5 Combustion des espèces chimiques organiques

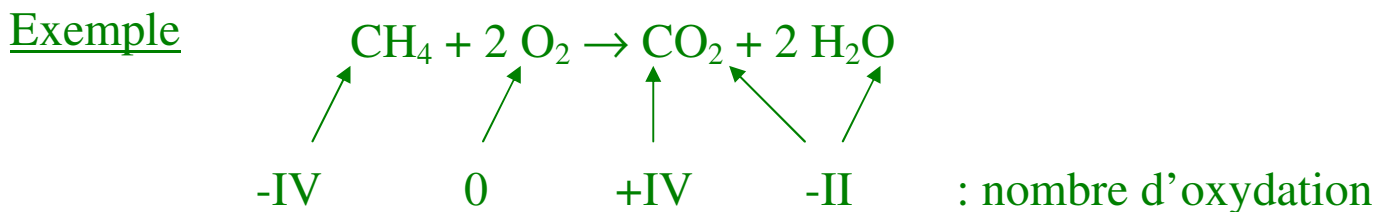
La combustion est la réaction chimique entre un **combustible** et un comburant.

Exemples combustibles : hydrogène, bois, essence
 comburants : oxygène de l'air, eau oxygénée, nitrates

Si le combustible est formé de carbone et d'hydrogène (un hydrocarbure), la combustion complète conduit à la formation de CO₂ et H₂O.



La combustion est modélisée par une réaction d'oxydoréduction.



La formation d'une liaison chimique X – Y libère dans l'environnement l'**énergie molaire de liaison** D_{X-Y}.



Si on veut rompre cette liaison X – Y, il faudra apporter à l'espèce chimique une quantité d'énergie équivalente (D_{X-Y}).

Un système chimique est stable lorsqu'il est à son niveau d'énergie le plus bas. Ainsi une molécule est plus stable que l'ensemble des atomes isolés qui la constituent.

L'**énergie molaire de réaction** est le bilan de la rupture (gain d'énergie) et de la formation (perte d'énergie) des liaisons chimiques au cours d'une réaction de combustion :

$$\Delta E_r = \Sigma D_{\text{liaisons rompues}} - \Sigma D_{\text{liaisons formées}}$$

ΔE_r : énergie molaire de réaction ; en J.mol^{-1}

Σ : symbole de somme

D_{X-Y} : énergie molaire de liaison ; en J.mol^{-1}

ΔE_r représente l'énergie par mol. de combustible. En pratique, on opère sur une quantité « n » de combustible :

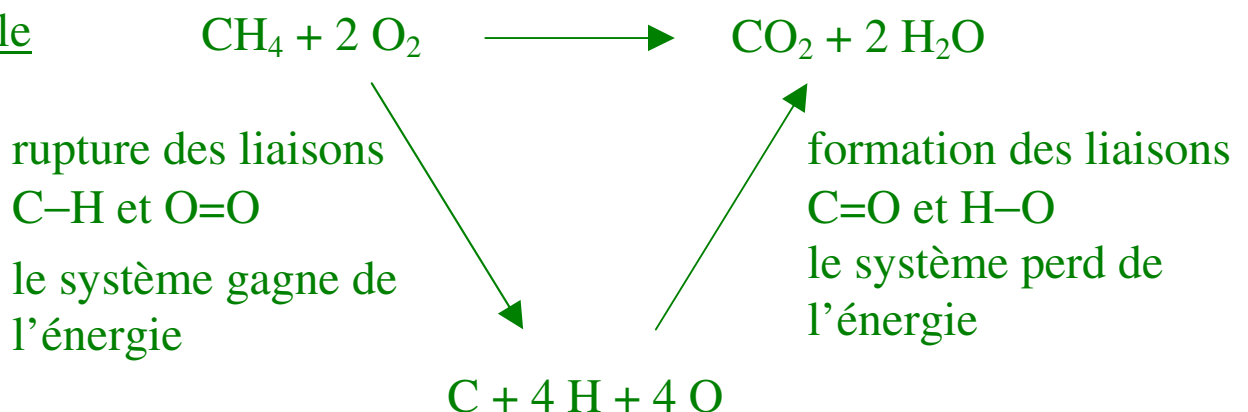
$$\Delta E = n * \Delta E_r$$

ΔE : énergie de réaction ; en J

n : quantité de combustible (ou nombre de mol.) ; en mol.

ΔE_r : énergie molaire de réaction ; en J.mol^{-1}

Exemple



$$\Delta E_r = 4 D_{\text{C-H}} + 2 D_{\text{O=O}} - 2 D_{\text{C=O}} - 4 D_{\text{H-O}}$$

$$\Delta E_r = -890 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

on opère avec 0,250 mol. de méthane CH_4 :

$$\Delta E = n (\text{CH}_4) * \Delta E_r = 0,250 * -890 = -222 \text{ kJ}$$

Si le bilan d'énergie est positif ($\Delta E_r > 0$), la réaction est dite **endothermique**. Le système gagne de l'énergie par transfert de chaleur de l'environnement vers le système.

Si le bilan d'énergie est négatif, la réaction est dite **exothermique**. Les combustions sont toutes exothermiques.

Le pouvoir calorifique massique (PCM) est l'énergie qu'1 kg de combustible peut céder à l'environnement par combustion :

$$\text{PCM} = 1000 * |\Delta E_r| / M$$

PCM : pouvoir calorifique massique; en J.kg^{-1}

ΔE_r : énergie molaire de réaction ; en J.mol^{-1}

M : masse molaire du combustible ; en g.mol^{-1}

| ... | : valeur absolue

Le PCM représente l'énergie par kg de combustible. En pratique, on opère sur une masse « m » de combustible :

$$\Delta E = m * \text{PCM}$$

ΔE : énergie de réaction ; en J

m : masse de combustible ; en kg

PCM : pouvoir calorifique massique ; en J.kg^{-1}

Exemple méthane de formule brute CH_4

masse molaire M (CH_4) = $16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$\text{PCM} (\text{CH}_4) = 1000 * |\Delta E_r (\text{CH}_4)| / M (\text{CH}_4)$

$\text{PCM} (\text{CH}_4) = 1000 * 890 / 16,0 = 55,6 \text{ MJ.kg}^{-1}$

on opère avec 25,0 g de méthane :

$\Delta E = m (\text{CH}_4) * \text{PCM} = 0,0250 * 55,6 = 1,39 \text{ MJ}$

Remarque un automobiliste qui utilise sa voiture pour parcourir 100 km dira qu'il a consommé 5,0 L de carburant. Pourtant, la variation de volume du carburant dans le réservoir est négative : $\Delta V = V_f - V_i = - 5,0 \text{ L}$. Quand on utilise dans la phrase les termes « consommé », « libéré », « gagné », « perdu », « apporté », ... on attend un résultat positif.

La combustion est une transformation chimique entre un combustible fossile (pétrole, charbon, gaz) et le dioxygène de l'air. Cette transformation libère de la chaleur et du dioxyde carbone (CO_2) qui perturbe le climat par effet de serre.

Actuellement plus de 85% de l'énergie consommée dans le monde est constituée de combustibles fossiles. Ainsi le stockage de l'énergie est aujourd'hui facile mais les réserves s'épuisent.