

## 1 Introduction

Le but de ce chapitre est d'acquérir les méthodes nécessaires à une analyse qualitative d'une espèce chimique qui vous est inconnue. Il est possible, à partir des propriétés de chaque élément, d'avoir une intuition sur les propriétés d'une espèce chimique ou d'une molécule : cette espèce sera-t-elle acide ou basique ? Sera-t-elle réductrice ou oxydante ? Cette molécule sera-t-elle un bon solvant pour cette autre molécule ?

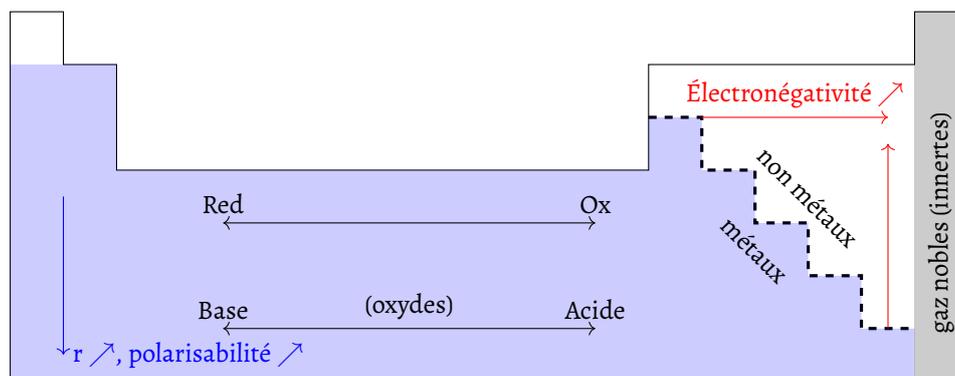
## 2 Des atomes aux molécules

### 2.1 Tableau périodique et propriétés remarquables

Le tableau périodique concerne les éléments, non pas les atomes, pour des raisons de réactivité chimique : deux isotopes d'un même élément ont une tendance identique à former des liaisons chimiques ou non. Il faudra retenir quelques propriétés et définitions :

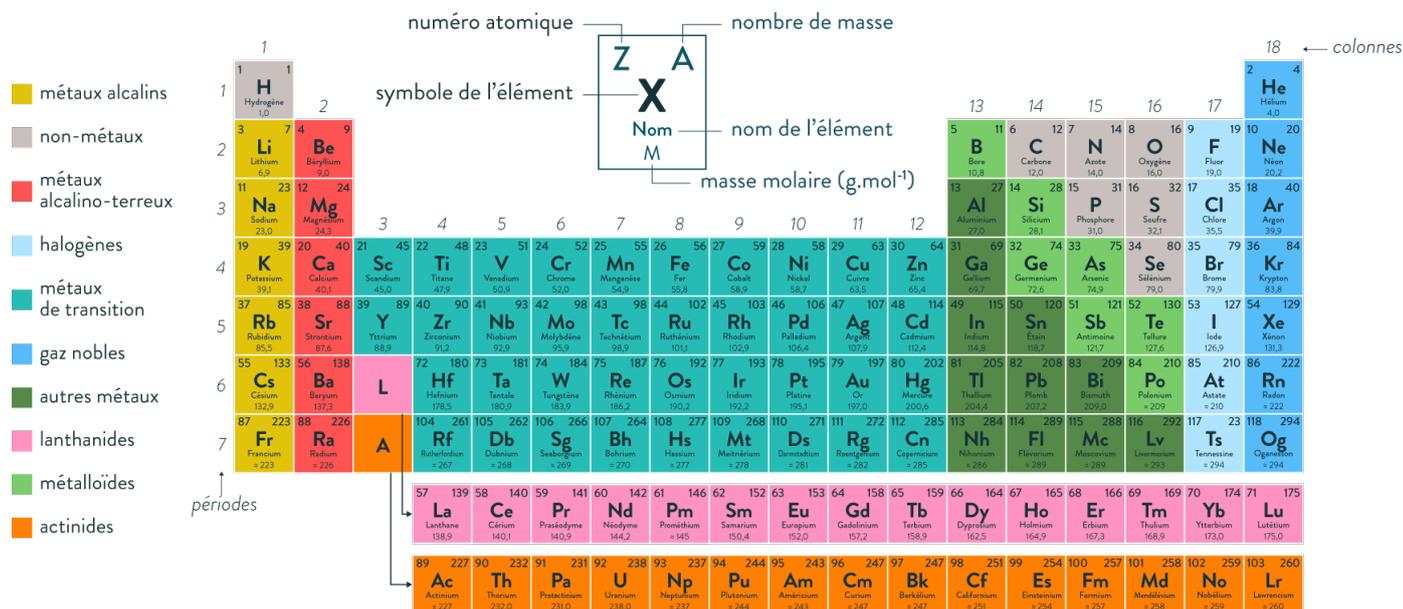
- Noms des colonnes à retenir : alcalins ( $ns^1$ ), alcalinoterreux ( $ns^2$ ), halogènes ( $np^5$ ), gaz nobles ( $np^6$ ).
- Noms et ordre des éléments à retenir pour les lignes :  $n=1$  (H, He),  $n=2$  (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne),  $n=3$  (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar),  $n=4$  (K, Ca, ..., Br, Kr)
- Caractéristiques des éléments du bloc  $d$  : métaux de transition. On y trouvera le fer, le cuivre, le zinc sur la sous couche  $3d$ . Le cuivre l'argent et l'or sont sur la même colonne ( $d^9$ ).
- La position des éléments dans le tableau périodique permet de compter leur nombre d'électrons de valence, c'est-à-dire ceux qui interviennent dans les réactions ou liaisons chimiques. Pour les lignes 1, 2 et 3, il suffit de compter le nombre de colonnes qui séparent l'élément considéré de la première colonne.
- Évolution de l'électronégativité dans le sens opposé à celui du rayon d'un atome. La tendance<sup>1</sup> est une augmentation de l'électronégativité de gauche à droite selon une ligne et de bas en haut selon une colonne. La polarisabilité d'une molécule augmente avec le rayon des atomes qui la compose. Pour obtenir une échelle quantitative permettant de comparer l'électronégativité des éléments dans une molécule, on mesure la somme des énergies de liaison entre deux paires d'éléments identiques A-A et B-B (en cassant ces liaisons par pyrolyse par exemple), et l'énergie de liaison A-B entre un élément de chaque paire. Une échelle (Pauling) utilise la moyenne géométrique :  $\Delta\chi_{AB} = 0,102(D_{AB} - (D_{AA}D_{BB})^{1/2})^{1/2}$  en kJ/mol, avec le symbole  $D$  se réfèrent à l'énergie de dissociation de la molécule ( $A-B \rightarrow A + B$  dans leurs états standards). Il existe d'autres échelles (Mulliken, Allred-Rochow).
- Un élément est un oxydant (resp. réducteur) s'il est très (resp. peu) électronégatif. (exemple : Oxygène, Fluor sont de puissants oxydants alors que les alcalins sont de puissants réducteurs).
- Un élément aura tendance en milieu aqueux à former un acide (resp. base) s'il est très (resp. peu) électronégatif. (exemple : NaOH basique,  $H_2CO_3$  acide)

L'essentiel des règles à retenir peut être visualisé avec ce schéma :



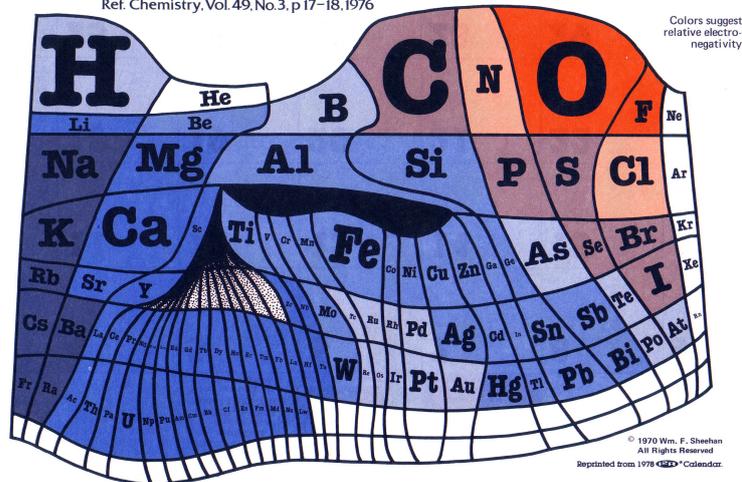
1. Les métaux de transition Pd, Pt, Au, sont plus électronégatifs que leurs voisins de droite ou du dessus dans ce tableau.

# Classification périodique des éléments



## The Elements According to Relative Abundance

A Periodic Chart by Prof. Wm. F. Sheehan, University of Santa Clara, CA 95053  
 Ref. Chemistry, Vol. 49, No. 3, p 17-18, 1976



Roughly, the size of an element's own niche ("I almost wrote square") is proportioned to its abundance on Earth's surface, and in addition, certain chemical similarities (e.g., Be and Al, or B and Si) are suggested by the positioning of neighbors. The chart emphasizes that in real life a chemist will probably meet O, Si, Al, ... and that he better do something about it. Periodic tables based upon elemental abundance would, of course, vary from planet to planet. . . W.F.S.

NOTE: TO ACCOMMODATE ALL ELEMENTS SOME DISTORTIONS WERE NECESSARY, FOR EXAMPLE SOME ELEMENTS DO NOT OCCUR NATURALLY.

## 2.2 Représentation des liaisons covalentes : schéma de Lewis

Les liaisons covalentes sont les plus courantes en chimie organique, il est utile d'avoir une représentation des liaisons existante au sein d'une molécule pour en connaître ses propriétés : nous étudierons principalement l'influence de la structure d'une molécule sur son état physique (point de fusion ou ébullition) et sa réactivité (réaction acido-basiques et d'oxydoréduction). La tendance de deux molécules à former entre elles de nouvelles liaisons ne sera pas étudiée (domaine étudié en chimie organique par exemple).

D'après le modèle de Lewis (1916), la liaison chimique résulte d'une mise en commun de deux électrons de valence par les atomes formant celle-ci. Ces deux électrons forment un ensemble appelé **doublet liant** ou **liaison covalente**. Le doublet liant est représenté par un trait entre les deux atomes dans la représentation de Lewis. Bien qu'il ne représente pas toutes les situations réelles, ce modèle à l'avantage d'être simple et de décrire la majorité des situations obtenues en laboratoire (notre salle de TP).

### Convention 1 - Représentation de Lewis

La représentation de Lewis est un schéma représentant l'ensemble des électrons de valence et lacunes électroniques des atomes appartenant à une molécule.

- ☆ Une paire d'électrons de valence est symbolisée par un trait : doublet non liant accolé à l'atome (exemple : He) et doublet liant relie deux atomes entre eux (exemple :  $\text{H} - \overline{\text{O}}|$ )
- ☆ Un électron célibataire est symbolisé par un point :  $|\dot{\text{N}} = \overline{\text{O}} \rangle$
- ☆ Une lacune est symbolisée par un rectangle vide :  $\text{H} - \overline{\text{B}} - \text{H}$   
 $\quad \quad |$   
 $\quad \quad \text{H}$

### Règle de l'octet

Les configurations moléculaires les plus stables sont celles où chaque atome présent dans une molécule tend à s'entourer de 8 électrons de valence, ce qui le rapproche d'une configuration électronique du type gaz noble. On peut généraliser cette règle en supposant certaines configurations électroniques stables comme peut l'être la colonne des gaz nobles :

1. La règle du duet ne concerne que l'Hydrogène, l'Hélium et le Lithium. Il se combine avec d'autres éléments pour être entouré de 2 électrons (un seul doublet liant ou un doublet non liant).
2. La règle de l'octet concerne principalement les lignes 2 et 3 du tableau périodique.
3. La règle des 18 électrons concerne les métaux de transition.

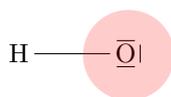
⚠ De nombreuses exceptions à cette règle font que celle-ci doit être considérée comme une première approche vers la compréhension de la stabilité des molécules. L'hypervalence des éléments P, S et Cl, correspondant à un surplus de doublets électroniques entourant un élément, ou la présence de lacunes électroniques, représentant un manque de doublet sur un élément pour arriver à l'octet, produit des molécules ne satisfaisant pas cette règle. Ces deux exceptions permettent cependant d'affiner notre compréhension sur les propriétés des molécules : la polarité des molécules présentant un élément hypervalent n'est pas celle anticipée avec la règle de l'octet, les molécules présentant des lacunes électroniques seront des acides de Lewis (susceptibles d'accepter un doublet d'électrons comme le borane ou les organomagnésiens couramment utilisés en chimie organique).

## Vocabulaire

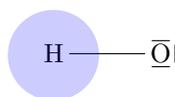
### Définition 1 - Charge formelle

On appelle nombre de charge formelle de l'atome dans une molécule, l'entier correspondant à la différence du nombre d'électron de valence apporté par l'atome seul et le nombre d'électrons de valence dont s'est entouré l'atome dans la molécule. Un symbole  $\ominus$  ou  $\oplus$  placé à côté de l'atome indique ce nombre.

### Exemple



Nombre de charge formelle de l'oxygène = -1

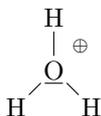
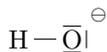


Nombre de charge formelle de l'hydrogène = 0



Nombre de charge formelle de la molécule = -1  
= Charge de la molécule

**Remarque :** on parle de rupture homolythique lorsque, lors d'une rupture d'une liaison simple entre deux atomes constitué, chaque atome prend un électron. Le calcul de charge formelle revient à prendre la structure de Lewis, de rompre de manière homolythique chaque liaison, et de calculer pour chaque élément le nombre d'électrons en plus ou en moins par rapport à son nombre d'électrons de valence.



## Méthode : déterminer la structure de Lewis d'une molécule

### Méthode : Déterminer une structure de Lewis (méthode de l'octet imposé).

1. Compter le nombre d'électrons de valence  $N =$  somme des électrons de valence de chaque élément + charge de l'édifice. Le nombre de doublet à représenter sera  $N/2$  si  $N$  est paire,  $N-1/2$  si  $N$  est impaire <sup>a</sup>.
2. Composer le squelette de la molécule <sup>b</sup>.
3. Compléter jusqu'à l'octet chaque élément en rajoutant des doublets non liants.
4. Compter le nombre d'électrons de valence et comparer à  $N$  : rajouter une paire sur l'élément pouvant être hypervalent s'il en manque ou enlever deux paires adjacentes pour former une liaison supplémentaire entre les éléments concernés <sup>c</sup>. Si  $N$  est impaire, remplacer une des paires par un électron célibataire <sup>d</sup>.
5. Compter les charges formelles sur chaque atome. Prendre le doublet non liant de l'atome chargé négativement et former une liaison avec l'atome chargé positivement si ce dernier peut être hypervalent.

a. Dans ce dernier cas il y aura un électron célibataire : la molécule est un radical, elle aura une tendance à une dimérisation et aura des propriétés paramagnétiques

b. Les éléments les plus électronégatifs et l'hydrogène ont tendance à se retrouver sur les bords de la molécule : l'atome central est le moins électro-négatif. Les cycles à 3 ou 4 éléments sont rares, privilégier les dispositions en chaînes.

c. Ceux qui ont un nombre d'électrons de valence par rupture homolythique supérieur à leur nombre d'électron de valence initial.

d. Préférentiellement sur l'élément qui ne fera pas apparaître de charge formelle

**Remarque :** quelques espèces chimiques ont des propriétés d'hypervalence (triiodure  $\text{I}_3^-$ , trifluorure de chlore  $\text{ClF}_3$ , phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ , pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$  et l'hexafluorure de soufre  $\text{SF}_6$ , etc). En règle générale, se méfier des structure de lewis avec le phosphore et le soufre, et toutes les lignes supérieures (strictement) à 3 dans la classification périodique. La structure de Lewis est bien adaptée à la chimie organique (éléments C H O N les plus présents).

Exemple 

$\text{CO}_2$  et  $\text{PF}_3\text{CH}_2$

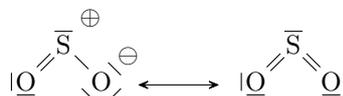
## Formes mésomères (HP)

Il est possible d'écrire plusieurs structures de Lewis d'une même molécule, c'est ce que l'on appelle des **formes mésomères**. Généralement, ces formes peuvent faire apparaître des charges ou ne pas respecter l'électronégativité ou la règle de l'octet pour les atomes ayant tendance à l'hypervalence. Ces formes sont justes dans le décompte des électrons de valence et peuvent toutes exister : la configuration électronique d'une molécule est une combinaison de ces différentes possibilités (propriété de la mécanique quantique bien sûr !), appelée hybride de résonance.

### Méthode : vérifiez la forme de Lewis de plus grand poids.

1. Écrire la forme ayant le moins d'électrons célibataires.
2. Vérifier la règle de l'octet.
3. Écrire la forme ayant le moins de charges formelles.
4. Être en accord avec l'électronégativité.

Pour les éléments de la ligne  $n=3$ , les points 2 et 3 s'inversent.



## 2.3 Nombre d'oxydation

## Définition 2 - État d'oxydation d'un élément

- ☆ Si cet élément est un ion : valeur égale à la charge de l'ion.
- ☆ Si cet élément est contenu dans une molécule : valeur attribuée à un élément égale à la charge qu'aurait celui-ci si tous les électrons engagés dans une liaison étaient attribués à l'élément le plus électronégatif.

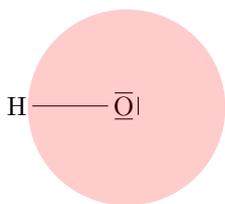
On note EO(A) et NO(A) respectivement l'état d'oxydation écrit en chiffre romain et le nombre d'oxydation écrit en chiffre arabe de l'espèce chimique A.

## Méthode : Déterminer le nombre d'oxydation.

- ☆ Une espèce chimique monoatomique a un nombre d'oxydation égal à sa charge électrique.
- ☆ Lorsque deux éléments sont liés par une liaison covalente, on attribue les électrons de la liaison à l'élément le plus électronégatif.
- ☆ La somme des nombres d'oxydation de tous les éléments d'un édifice polyatomique est égale à la charge totale de l'édifice.
- ☆ Cas particulier important : bien que H et C aient la même électronégativité, on attribue l'électron au carbone. Exception faite des hydrures alcalins, en général n.o.(H) = +I.



### Exemple



Nombre d'oxydation  
de l'oxygène = -2



Nombre d'oxydation  
de l'hydrogène = +I



Nombre d'oxydation  
de la molécule = -1  
= Charge de la molécule

## Définition 3 - Nombre d'oxydation extrême

Le plus grand nombre d'oxydation que peut posséder un élément chimique correspond à la charge qu'il aurait après la perte de la totalité de ses électrons de valence (exemple :  $\text{Al}^{3+}$  E.O. = +III). À l'inverse, le plus faible des nombres d'oxydation que peut posséder un élément chimique correspond à la charge qu'il aurait en remplissant sa couche de valence jusqu'à la configuration du gaz noble la plus proche (exemple :  $\text{O}^{2-}$ , E.O. = -II).

**Remarque :** quelques suffixes reviennent souvent en chimie et sont dus au nombre d'oxydation des éléments oxydés (autre que le fluor, l'hydrogène et l'oxygène)

- ate Suffixe qui indique la formation d'un sel à partir d'un acide, issu d'un élément fortement oxydé (qualifié par un adjectif en suffixe -ique).
- ite Suffixe qui indique la formation d'un sel à partir d'un acide, issu d'un élément faiblement oxydé (qualifié par un adjectif en suffixe -eux).
- ique Suffixe utilisé pour décrire une molécule possédant un atome d'hydrogène mobile, lui conférant des propriétés acides.
- eux Suffixe indiquant un composé un moins oxydés que ceux dont les noms finissent en -ique.

Deux suffixes peuvent être utilisés pour décrire le même composé : le sulfite d'hydrogène et le sulfate d'hydrogène sont aussi appelés acide sulfurique ou acide sulfureux. Les acides sont caractérisés par leur formule générique  $\text{H}_x\text{MO}_y$  dans laquelle M est un élément chimique autre que l'oxygène (ou le fluor), généralement un métal de transition ou un non-métal fortement oxydé. Plus le rapport entre y et x est important, plus l'acide est fort.

## 3 Types et caractéristiques des liaisons entre atomes et molécules

### 3.1 Liaison covalente

Quelques ordres de grandeur sur ces liaisons :

- La longueur d'une liaison covalente est de l'ordre de 0,1 nm.
- Pour casser une liaison simple, il faut une énergie d'environ 100 kJ/mol (énergie à fournir par mol de liaisons présentes) et jusqu'à 1000 kJ/mol pour une triple liaison  $N \equiv N$ .

### 3.2 Liaison hydrogène

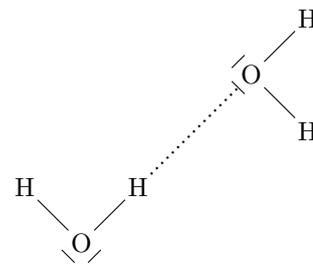
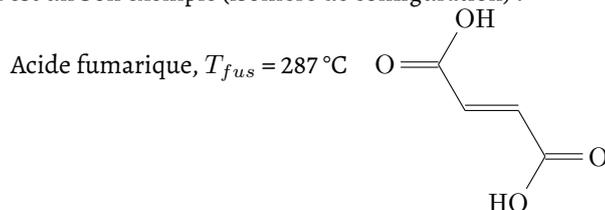
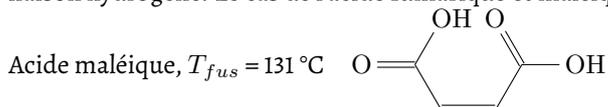
Les doublets d'électrons de valence qui ne sont pas engagés dans des liaisons covalentes sont appelés des **doublets non liants**. Ces doublets, représentés par des traits pleins autour de l'atome considéré, peuvent former des liaisons avec des éléments hydrogènes, qui seront représentés en pointillés, dans le cas où l'atome relié à l'hydrogène est **très électronégatif** (N, O et F généralement).

Quelques ordres de grandeur sur ces liaisons :

- La longueur d'une liaison hydrogène est de l'ordre de 0,25 nm.
- Une énergie d'environ 10 à 40 kJ/mol est nécessaire pour casser ce type de liaison.

Les liaisons hydrogènes ont une énergie plus élevée que les forces de Van der Waals et ont un impact important sur les températures d'ébullition : la température d'ébullition de l'eau est bien supérieure aux composés organiques de taille similaire ne présentant pas ce type d'interaction (ex : méthane ébullition à  $-161^\circ\text{C}$ ).

L'effet de cette liaison sur la température d'ébullition est aussi flagrant lorsque la géométrie de la molécule empêche la formation d'une liaison hydrogène. Le cas de l'acide fumarique et maléique, deux isomères, en est un bon exemple (isomère de configuration) :



Une des liaisons hydrogène est intramoléculaire, elle ne permet pas la cohésion entre molécules. Il y a même dans ce cas une influence sur les acidités de la molécule : l'hydrogène n'est pas non plus disponible pour réagir avec une base en solution. Les pKa sont de 3,03 et 4,44 pour l'acide fumarique, et de 1,83 et 6,59 pour l'acide maléique.

### 3.3 Liaison métallique

Les métaux représentent l'essentiel du tableau périodique. Le nombre d'électrons de valence à perdre ou à gagner pour atteindre une configuration gaz noble est élevé, ce qui donne des énergies d'ajout ou de perte d'électrons autour d'un élément métallique assez faibles (pour être peuplé thermiquement). Les liaisons métalliques correspondent à une délocalisation des électrons sur l'ensemble du cristal métallique. Quelques ordres de grandeur sur ces liaisons, que nous reverrons en cristallographie :

- La longueur d'une liaison métallique est de l'ordre de 0,1 nm.
- Une énergie de 200 à 500 kJ/mol est nécessaire pour casser ce type de liaison (énergie de cohésion).

### 3.4 Liaison ionique

Les liaisons ioniques se forment entre des ions de signes opposés. Les liaisons purement ioniques n'existent pas et correspondent à la limite d'une liaison covalente : on parle de liaisons ioniques dans des cristaux présentant des éléments ayant une différence d'électronégativité importante (ex : NaCl).

- La longueur d'une liaison ionique est de l'ordre de 0,1 nm.
- Pour casser une liaison, il faut une énergie d'environ 1000 kJ/mol.

Deux ions de charge  $q_1$  et  $q_2$  interagissent dans un milieu matériel (exemple : eau) par le biais d'un potentiel électrostatique de type :

$$E_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_1 q_2}{r}$$

avec  $r$  la distance entre deux ions et  $\epsilon_r$  la permittivité relative du milieu. Plus cette dernière est importante, moins la force électrostatique sera forte et la liaison ionique facilement rompue. L'eau a par exemple un solvant dit **dissociant** puisque sa permittivité relative vaut 78,5 à  $25^\circ\text{C}$  (comparé au cyclohexane :  $\epsilon_r = 2$ )

### 3.5 Liaisons faibles : forces intermoléculaires

Les liaisons intermoléculaires sont une combinaison de deux termes, une partie répulsive due à la répulsion entre le cortège électronique de chaque molécule (bien représenté par un potentiel de type Lennard-Jones en  $1/r^{12}$  avec  $r$  la distance entre les atomes), et une

partie attractive d'origine l'**interaction de Van der Waals** modélisable en  $-1/r^6$  s'exerçant à des distances courtes en dessous de 0,3 nm environ. Cette interaction regroupe trois types de mécanismes :

- London (10 kJ/mol) : interaction attractive entre deux dipôles induits.
- Debye (1 kJ/mol) : interaction attractive entre un dipôle permanent et un dipôle induit.
- Keesom (10 kJ/mol) : interaction attractive entre deux dipôles permanents.

L'interaction de Van der Waals entre deux molécules ou espèce dans un milieu liquide ou solide est une combinaison de ces différents mécanismes (cf tableau). Ainsi le potentiel d'interaction s'écrit (modélisation de Lennard-Jones) :  $E_p = \frac{R}{r^{12}} - \frac{C_K}{r^6} - \frac{C_D}{r^6} - \frac{C_L}{r^6}$  avec  $R, C_K, C_D$  et  $C_L$  des coefficients positifs représentant les différentes contributions citées précédemment (indices pour les termes Répulsion, Keesom, Debye, London).

	% Keesom	% Debye	% London
Ne	0	0	100
HCl	9	5	86
NH <sub>3</sub>	34	9	57
H <sub>2</sub> O	69	7	24

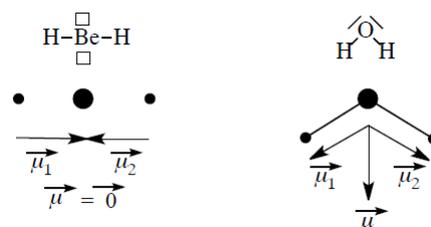
### Moment dipolaires permanent des molécules

Soit deux charges électriques  $M_+$  et  $M_-$  de charge opposée respective  $+\delta e$  et  $-\delta e$ , avec  $e$  la charge électrique de l'électron, séparées par une distance  $d$ . On appelle moment dipolaire le vecteur :

$$\vec{\mu} = \delta e \overrightarrow{M_- M_+}$$

Dans le cas d'une molécule, on peut associer un moment dipolaire à chaque liaison covalente et déterminer la polarité d'une molécule avec la somme des contributions de chaque liaison.

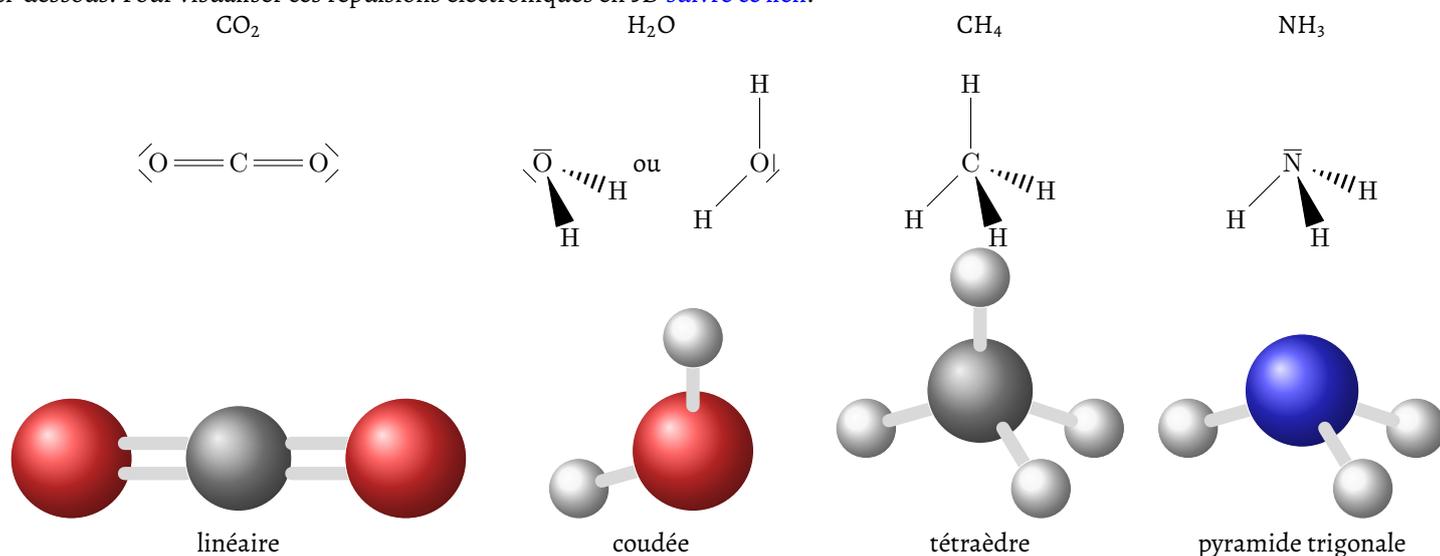
Dans ce cas  $\delta$  est appelé pourcentage ionique de la liaison, représentatif de la différence d'électronégativité entre les éléments. La norme de ce vecteur vaut  $\delta e d$ , et a pour unité le Debye<sup>2</sup> (1 D =  $\frac{1}{3}10^{-29}$  C m). La théorie de Gillespie permet de prévoir la polarisation d'une molécule.



### Influence de la configuration spatiale d'une molécule sur sa polarité

Les éléments des lignes 2 et 3 (celles qui sont le plus vues en prépa) respectent la règle de l'octet (sauf hypervalence). Si ces éléments sont présents dans une molécule et qu'ils ne présentent que des doublets liants formant des liaisons simples ou des doublets non liants, les doublets formés d'électrons ont tendance à se repousser entre eux par effet de répulsion électronique et se répartir autour de l'élément en formant un tétraèdre (pyramide à 4 sommets).

Une théorie plus élaborée hors programme (VSEPR) permet d'étudier tous les cas possibles mais on retiendra à la place les exemples ci-dessous. Pour visualiser ces répulsions électroniques en 3D [suivre ce lien](#).



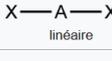
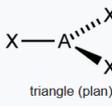
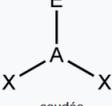
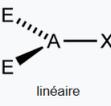
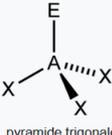
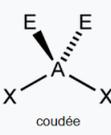
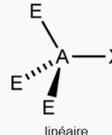
2. un ordre de grandeur conduit rapidement à ce chiffre de -29 en multipliant la charge d'un électron et la distance interatomique typique (1 Ångström) :  $1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 10^{-10} \text{ m}$

Hors programme :

Méthode de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence (VSEPR en anglais pour *Valence Shell Electron Pair Repulsion*).

A atome centrale, X atome lié à l'atome A, E doublet non liant.

Le nombre stérique correspond au nombre d'atomes attachés à l'atome central additionné au nombre de doublets non liants.

Nombre stérique m+n	Géométrie de base 0 doublet non-liant m=0	1 doublet non-liant m=1	2 doublets non-liants m=2	3 doublets non-liants m=3
1	 linéaire			
2	 linéaire	 linéaire		
3	 triangle (plan)	 coudée	 linéaire	
4	 tétraèdre	 pyramide trigonale	 coudée	 linéaire

**Exemple :** la molécule d'eau est coudée  $104,5^\circ$  et la distance interatomique  $d_{O-H} = 95,7 \text{ pm}$ .  $\mu_{H_2O} = 1,86 \text{ D}$  et  $\cos(104,5/2) \simeq 0,6$ . En déduire le pourcentage ionique de la liaison (33%).

### Polarisabilité d'une molécule

Un champ électrique  $\vec{E}$  crée une déformation du nuage électronique d'un atome ou d'une molécule et crée un moment dipolaire induit  $\vec{\mu}^* = \alpha \vec{E}$ , avec  $\alpha$  la polarisabilité de la molécule. La polarisabilité d'une molécule ou d'un atome dépend de l'étendue de son nuage électronique : généralement cette quantité augmente plus les atomes ou les molécules sont massifs ou ont un cortège électronique grand. La polarisabilité a pour effet de créer des interactions plus ou moins fortes (London, Debye, Keesom plus faibles jouent un rôle sur la température de fusion et d'ébullition :

Gaz noble	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Alcane	méthane	éthane	propane	butane	pentane
$T_{fus}$ (K)	3	24	84	116	161	$T_{fus}$ (°C)	-182	-183	-187	-138	-129
$T_{eb}$ (K)	4	27	87	120	165	$T_{eb}$ (°C)	-161	-88	-42	-0,5	36

## 4 Propriétés d'un solvant

Un solvant est une espèce chimique à l'état liquide à sa température d'utilisation, qui permet de dissoudre, diluer, extraire, nettoyer, créer un milieu réactionnel propice à une réaction, sans modifier sa nature chimique.

On retiendra la propriété suivante pour les solvants : qui se ressemble s'assemble. L'eau qui est un solvant polaire et protique n'est pas miscible (forme deux phases distinctes, donc un système chimique non homogène) avec des huiles, apolaires et aprotiques.

@25 °C	Cyclohexane	Eau	Acétone	Méthanol
$\mu$ en D	0	1,85	2,88	1,70
$\epsilon_r$	2,0	78,5	20,7	32,7
proticité	non	oui	non	oui

### Propriété 1

- ★ **Polaire** : un solvant apolaire solvate efficacement une molécule apolaire, un solvant polaire solvate efficacement une molécule polaire.
- ★ **Dissociant** : un solvant est dit non dissociant si des paires d'ions peuvent exister en son sein, un solvant est dit dissociant si les paires d'ions sont séparées en son sein. Dans l'ensemble on considère qu'un solvant de  $\epsilon_r < 10$  est non dissociant et  $30 < \epsilon_r$  est dissociant.
- ★ **Protique** : un solvant protique est constitué de molécules potentiellement donneuses de protons  $H^+$ . Un solvant aprotique ne possède pas cette propriété.

### 4.1 Électrolyte

La mise en solution d'un composé ionique (par exemple le sel ou l'acide chlorhydrique) se déroule en trois étapes :

1. Ionisation : création d'une paire d'ions  $HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$
2. Dissociation : séparation de la paire d'ions  $H^+ Cl^- \longrightarrow H^+ \quad Cl^-$
3. Solvatation : établissement d'interactions attractives stabilisantes entre les ions et le solvant  $H^+ \longrightarrow H_{aq}^+$  et  $Cl^- \longrightarrow Cl_{aq}^-$ .

#### Définition 4 - Électrolyte

Un électrolyte fort est une substance ionique (ou partiellement ionique) qui se dissout totalement sous forme d'ions solvatés. Au contraire un électrolyte faible est une substance dont la dissolution conduit à un équilibre entre espèces ioniques solvatées et composés non dissociés électriquement neutres.

Exemple : HCl est un exemple d'électrolytes forts, on a une réaction quasi-totale  $\text{HCl} \longrightarrow \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{Cl}_{\text{aq}}^-$  de constante d'équilibre  $K = 10^{6,3}$ . Alors que l'éthanol ne se dissocie pas nécessairement bien que solvaté par des molécules d'eau en solution aqueuse, on a un équilibre  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$  avec une constante d'équilibre  $K = 10^{-16}$ .

## 4.2 Utilisation et choix

Les solvants représentent une part importante de la pollution chimique. Ainsi nous avons vu se développer de nouveaux solvants ou de nouveaux procédés ces dernières années afin d'obtenir des déchets plus facilement traitable et/ou moins nocifs pour l'environnement autant que pour les techniciens au contact de solvant dans le cadre de leur activité professionnelle. L'idée est de remplacer les solvants organiques par l'eau ou de ne pas utiliser de solvants (chimie verte?).

#### Propriété 2

- ☆ **Extraction liquide-liquide** : cette méthode consiste à jouer sur la différence de solubilité d'une espèce chimique entre deux solvants non miscibles. L'espèce chimique est présente dans un solvant introduit dans une ampoule à décanter. Puis le solvant d'extraction (solvant dans lequel l'espèce chimique est plus soluble) est introduit afin de transférer le produit qui nous intéresse dans ce nouveau solvant. Exemple : extraction d'huile essentielle, extraction de la caféine...
- ☆ **Recristallisation** : Méthode de purification fondée sur la différence de solubilité entre un produit à purifier et d'éventuelles impuretés. Un solvant idéal est celui dans lequel le produit est soluble à chaud et non soluble à froid tandis que les impuretés sont solubles aussi bien à chaud qu'à froid. Le produit de départ est solubilisé dans le solvant chaud puis en refroidissant le produit purifié précipitera. Exemple : purification du paracétamol...
- ☆ **Chromatographie sur couche mince (CCM)** : cette méthode consiste à faire migrer des espèces chimiques sur une phase solide (plaque de silice, papier filtre...) qui absorbe une phase mobile (solvant éluant) par capillarité. Le solvant en montant entrainera avec lui les espèces chimiques déposées en bas de la plaque. La hauteur atteinte par une espèce chimique donnée dépendra de l'importance relative entre son interaction avec l'éluant et son interaction avec la phase solide. Par exemple un produit peu soluble dans l'éluant sera peu/pas entrainé et restera fixé à la plaque. Exemple : identification et séparation d'espèces chimiques...

**Programme officiel :**

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Structure des entités chimiques</b>	
<b>Modèle de la liaison covalente</b>	
Liaison covalente localisée. Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion monoatomique ou d'un ion polyatomique pour les éléments des blocs s et p.	Citer les ordres de grandeur de longueurs et d'énergies de liaisons covalentes. Déterminer, pour les éléments des blocs s et p, le nombre d'électrons de valence d'un atome à partir de la position de l'élément dans le tableau périodique. Établir un schéma de Lewis pertinent pour une molécule ou un ion. Identifier les écarts à la règle de l'octet.
<b>Géométrie et polarité des entités chimiques</b>	
Électronégativité : liaison polarisée, moment dipolaire, molécule polaire.	Associer qualitativement la géométrie d'une entité à une minimisation de son énergie. Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique. Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu. Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique donnée d'une molécule. Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule de géométrie donnée.
<b>Relations structure des entités - propriétés physiques macroscopiques</b>	
<b>Interaction entre entités</b>	
Interactions de van der Waals. Liaison hydrogène ou interaction par pont hydrogène.	Citer les ordres de grandeur énergétiques des interactions de van der Waals et de liaisons hydrogène. Interpréter l'évolution de températures de changement d'état de corps purs moléculaires à l'aide de l'existence d'interactions de van der Waals ou par pont hydrogène.
<b>Solubilité ; miscibilité.</b>	
Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.	Associer une propriété d'un solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques. Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.
<b>Structure et propriétés physiques des solides</b>	
<b>Métaux</b>	
Cohésion et propriétés physiques des métaux.	Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux.
<b>Réactions d'oxydo-réduction</b>	
<b>Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydoréduction</b>	
Nombre d'oxydation. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène.	Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.