

De la structure des entités aux propriétés physique de la matière

Léa Bessonart - Lucie Khlata

7 octobre 2021

Niveau: 1ère Générale, enseignement de spécialité

Pré-requis: établir un schéma de Lewis, géométrie des molécules, électronégativité, prévoir la polarité d'une molécule

Plan:

- De la structure d'une entité à la cohésion dans un solide
- De la structure d'une entité à la dissolution dans l'eau
- Interprétation et application d'une extraction liquide-liquide

Sources:

- programme p.6 https://www.education.gouv.fr/sites/default/files/imported_files/document/spe635_annexe_1063432.pdf
- Techniques expérimentales en chimie – Anne-sophie Bernard
- Chimie PCSI - Tout en un - Dunod (Fosset)
- 100 manipulations de chimie - Capes et agrégation (Mesplède)
- lelivrescolaire.fr

Introduction au cours

- ce que l'on a vu la fois précédente

- ce que l'on va regarder ici : comprendre que grâce à la structure des entités qui sont soit les molécules ou les ions, on va pouvoir expliquer plusieurs propriétés physiques comme la polarité d'une molécule, la cohésion dans un solide ioniques ou moléculaire ou encore la solubilité et miscibilité d'espèce chimique.

Objectifs du cours:

- à partir de la structure et de la nature des interactions, expliquer la cohésion au sein des solides (propriété physique = polarité, charges)
- modéliser dissolution dans l'eau et calculer concentration en ions (propriété= solubilité)
- expliquer Extraction liquide-liquide grâce aux propriétés physiques de la matière (polarité, solubilité, miscibilité)

1 De la structure d'une entité à la cohésion dans un solide - Pont hydrogène

1.1 La cohésion d'un composé solide ionique

1.1.1 Définition d'un solide ionique

Structure solide constituée d'un empilement compact et régulier de cations (ions chargé positivement) et d'anions (ions chargé négativement) en proportions invariables.

Exemple: chlorure de sodium (sel) NaCl (diapo)

Il est électriquement neutre: il contient autant de charges positives que de charges négatives. Symbole du cation puis anion sans charges. Attention: proportion entre nombre de cations et d'anions dépend de la charge, pas forcément du 1 pour 1.

Exemple: Iodure de fer FeI_2 avec cations Fe^{2+} et anions I^- , il faudra avoir 2 fois plus d'anions que de cations dans le solide en proportion.

1.1.2 Cohésion

La cohésion (ou stabilité) au sein du solide ionique est assurée par les interactions électriques entre cations et anions.

Rappel: les charges de même signe se repoussent et de signe opposé s'attirent. Donc les cations entre cations se repoussent, de même que pour les anions, et les cations avec les anions s'attirent, ils forment la structure d'un solide ionique.

(schéma au tableau)

1.2 La cohésion d'un composé solide moléculaire

Ici on s'intéresse à un solide moléculaire, empilement compact et régulier de molécules.

1.2.1 Electronégativité d'un atome

capacité à attirer à lui le doublet d'électrons d'une liaison dans laquelle il est engagé.

(montrer le tableau périodique des électronégativité)

1.2.2 Liaison covalente polarisée ou non

Doublet liant plus proche de l'atome le plus électronégatif, et va posséder une charge partielle négative et à l'inverse l'autre atome de la liaison, une charge partielle positive:

Exemple: dans une liaison $H^{\delta-} - O^{\delta+} - H^{\delta-}$,

Non polarisée si même atomes, ou électronégativité proche.

1.2.3 Molécule polaire

Lewis prévoit la géométrie des entités + électronégativité donne:

il existe un pôle négatif et positif de sorte que le barycentre des charges partielles positives ne coïncide pas avec celui des charges partielles négative. La molécule a les charges répartie de façon asymétrique de part sa géométrie (cf ancien cours), il a forcément un dipôle électrique.

Exemple: eau - géométrie coudée

1.2.4 Molécule apolaire

Si répartition dans l'espace est symétrique, barycentres sont les mêmes et il n'y a pas de dipôle électrique

Exemples: diiode et cyclohexane (faire lien avec l'expérience suivante) et dioxyde de carbone

1.2.5 Cohésion - Interaction de Van der Waals

cette fois on ne parle pas de liaison entre ions, mais entre molécule et donc neutre.

La cohésion des solides moléculaires est assurée par des interactions électrostatiques appelées "interaction de Van der Waals" (hollandais du 19ieme). Ce sont des interactions électrostatiques de faible intensité, de courte portée et attractives entre atomes ou molécules.

- interaction entre molécules polaires: les dipôles électriques de chaque molécule, exercent des forces attractives entre les autres dipôles de charge partielle opposée.
- interaction entre molécules apolaires: nuage électronique n'est pas fixé dans le temps mais fluctue. S'il y a dans l'environnement des charges opposées proches, pendant un instant la molécule possède un dipôle pendant un court instant et agit comme une molécule polaire.

faire schéma sur tableau

1.2.6 Pont hydrogène

Liaison électrostatique faible, attractive, entre un atome d'hydrogène (charge partielle positive) et un atome très électronégatif et porteur d'un doublet non liant (O,F,N,...)

Exemple: 2 H_2O

Transition: toutes ces interactions servent à rendre compte d'opérations courantes dans un laboratoire de chimie comme la dissolution d'un composé ionique ou moléculaire dans un solvant, ou encore l'extraction liquide-liquide d'une espèce chimique. Compétence à acquérir=dissolution dans l'eau d'abord.

2 De la structure d'une entité à la dissolution dans l'eau - Concentration

Rappel soluté et solvant:

Définition : Solvant

Un **solvant** est une substance qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans se modifier lui-même.

Définition : Soluté

Un **soluté** est une espèce minoritaire dans le solvant.

rôle du solvant ici: dissoudre

solubilisation = dissolution

2.1 Interaction entre l'eau et les ions

La molécule d'eau est polaire et interagit avec les ions du solide ionique. Cette affinité traduit la dissolution des ions d'un solide ionique. Elle est composée de 3 étapes:

- dissociation: les molécules d'eau s'approchent du solide et fragilisent les interactions électrostatiques=rompent
- ionisation: séparation de la liaison ionique, tous les ions sont libres
- solvation: les molécules d'eau entourent les ions, il y a création d'interactions attractives stabilisantes entre l'eau et le soluté. Les ions sont dit solvatés.
- dispersion: les ions solvatés s'éloignent du solide et se dispersent parmi les molécules d'eau.

schéma au tableau + vidéo NaCl <https://youtu.be/X8YsHfMLagg>

On comprend alors que l'étape de solvation est la plus importante: elle sert à isoler les ions dans le solvant.

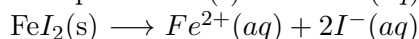
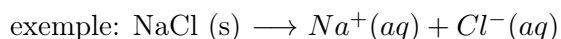
2.2 Modélisation macroscopique

La dissolution d'un solide ionique A se modélise, au niveau macroscopique, par une équation de réaction

Equation de réaction dans l'eau :



Le symbole (s) signifie que le solide ionique est à l'état solide. L'équation de la réaction est équilibrée en charge. La neutralité de la solution est donc respectée



les cations et anions sont écrits solvatés et on l'indique avec l'indice (aq). Attention à la neutralité de l'équation.

2.3 Concentration des ions en solution

Concentration C en soluté apporté d'une solution (mol/L):

$$C = \frac{n}{V} \quad (2)$$

n = quantité de soluté (mol), V volume de la solution (L).

donner exemple de la soupe avec $m = 2,0\text{g}$ de sel dans $V = 300\text{mL}$ et $M(\text{NaCl}) = 58,5\text{g/mol}$.

2.4 Général: Solubilité dans un solvant

Solubilité d'un composé dans un solvant donné: Plus les molécules d'un soluté (composé à dissoudre) forment d'interactions intermoléculaires avec celles d'un solvant, plus ce soluté est soluble dans le solvant considéré.

Transition: De manière générale= solubilité dans un solvant est la capacité à se dissoudre dans ce solvant, dépend du caractère polaire, idem, le solvant choisi, isolera la molécule en question, pour cela on procède par extraction liquide-liquide qui met en jeu les interactions de Van der Waals et liaison hydrogène pour extraire d'une phase à l'autre notre molécule.

3 Interprétation et application d'une extraction liquide-liquide

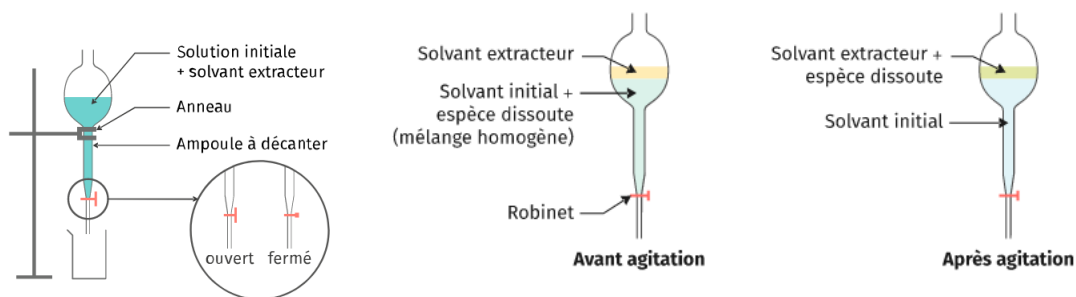


Figure 1: Extraction liquide liquide

rôle du solvant ici: isoler produit

Extraction par solvant = technique expérimentale qui consiste à utiliser un solvant pour extraire une espèce dissoute dans un autre solvant en jouant sur les différences de solubilité. Ici:

- solvant initial=eau
- molécule choisie= diiode
- solvant extracteur= cyclohexane

diapo avec ampoule à décanter= parler de l'agitation puis de la décantation qui permet d'obtenir la phase aqueuse puis organique et doivent être visible pour mieux les extraire (condition de miscibilité et affinité).

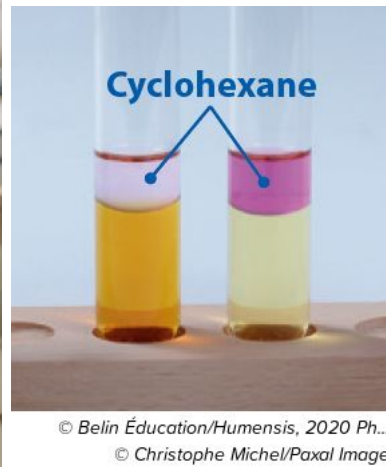
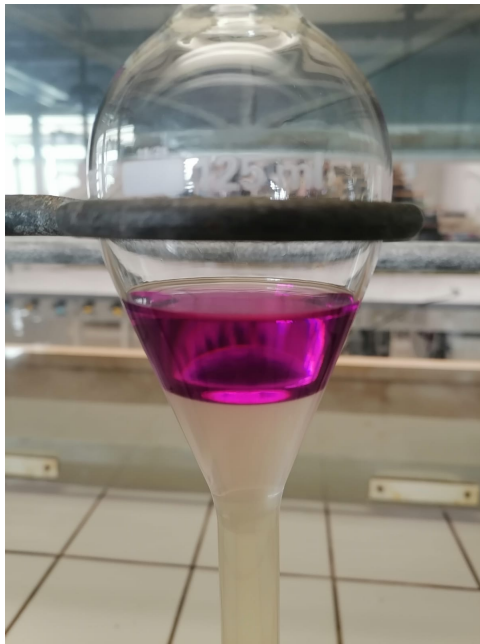


Figure 2: Phase aqueuse et organique

Diapo cyclohexane+diode: on s'attend à un changement de couleur car le diode redevient violet et a quitté la phase aqueuse (jaune dans l'eau).

Attention: vous devez savoir refaire cette expérience en TP, soyez attentif à mes gestes. Je vous donnerai en TP le protocole et les gestes de sécurité en plus.

Sous sorbonne

poser l'ampoule dans son support
vérifier que le robinet est fermé
introduire la solution dans l'ampoule à décantier
ajouter le solvant extracteur et boucher l'ampoule
enlever l'ampoule de son support et agiter en retournant plusieurs fois
dégazer régulièrement en ouvrant le robinet, ampoule renversée
poser l'ampoule sur son support
enlever le bouchon et laisser décantier
ouvrir doucement le robinet et faire couler la première phase (la plus dense) dans un bécher
récupérer la deuxième phase dans un autre bécher.

3.1 qu'est-ce qui s'est passé?

diapo: molécules + justifier nos choix

Choix du solvant extracteur

- le soluté doit être plus soluble dans le solvant extracteur que dans le solvant initial
- le solvant extracteur ne doit pas être miscible avec le solvant initial

protocole:

- par agitation: accélérer le processus d'affinité
- dégazage: car sous pression
- décantation: formation de phase aqueuse (polaire), phase organique (soluté+solvant, polaire ici)
- miscibilité= 2 phases distinctes et différence de densité ici pour mettre en évidence les phases.

3.2 Solubilisation pour tous solvant: mêmes étapes (sauf ionisation)

La solubilité (capacité à se dissoudre dans le solvant) s en g/L, est la masse maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant.


Solvant	Eau	Cyclohexane
Solubilité du diiode I ₂	330 mg·L ⁻¹	2,7 g·L ⁻¹
Solubilité du sulfate de cuivre (II) CuSO ₄	Totale	Nulle
Densité	1,00	0,78
Miscibilité avec l'eau	/	Aucune
Pictogrammes		

Figure 3: Tableau de données pour l'expérience

Dépend de si polaire ou apolaire: solubilité d'une espèce polaire ou ionique est plus élevée dans un solvant polaire que apolaire et inversement.

3.3 Miscibilité de deux liquides

Mélange homogène = miscible = soluble dans un solvant

Mélange hétérogène = non miscible

3.4 Explication de l'expérience

- interaction VdW
- miscibilité différente des solvants
- valeur de solubilité du diiode
- quantitative: écrire équation de changement de phase et le dosage du diiode (initial à final) avec volume équivalent de 34mL

Choix 2: décaféination= caféine et dichlorométhane (diapo)

3.5 Conclusion

- faire le point sur les objectifs

structure - interaction - cohésion - dissociation dans un solvant (eau puis en général) - extraire une molécule = propriétés physique de la matière (polarité, solubilité,)

ouverture sur le prochain cours: synthèse

logiciel: avogadro

sources

Questions

- Comment s'est fait le choix des pré-requis ? En suivant la BO et en considérant que les élèves avaient seulement fait un entraînement sur les structures de Lewis et sur la notion de polarité.
- Ajouter la concentration molaire en pré-requis car elle est évoquée très rapidement.
- Est ce que les structures solides ioniques de base sont vues au lycée ? Oui en 1er année d'enseignement scientifique
- Dans les solides ioniques, où sont les interactions ? Les interactions les plus fortes sont entre les ions les plus proches, c'est-à-dire entre les anions et les cations (attraction coulombienne). En revanche, les interactions entre les ions de même charge sont également présentes.
- Exprimer la distance la plus courte entre anions et cations ou entre ions de même charges.
- Quel est l'ordre de grandeur d'un atome ? Le Angstrom.
- Le tableau périodique dans le diaporama peut paraître étrange aux élèves car il ne présente pas la colonne des gaz nobles. Cela se justifie par le fait que les gaz noble ont leurs couches électroniques de valence pleines, donc ils n'ont pas d'électronégativité car n'attirent pas à eux les électrons.
- Comment calculer l'électronégativité? A l'aide soit de l'échelle de Mulliken qui prend en compte l'affinité électronique et énergie d'ionisation; soit l'échelle de Pauling qui calcule à partir des différentes énergies de liaisons.
- Expliquer le lien entre la taille de l'atome et l'électronégativité (lié à la variation de bas en haut dans le tableau périodique). Cela s'explique par le fait que la période augmente et éloigne les électrons de la dernière couche qui sont loin du noyau.
- Expliquer l'augmentation de l'électronégativité dans le tableau de gauche vers la droite. On augmente le nombre de proton dans le noyau donc pour une même couche de valence l'attraction est plus forte.
- Pourquoi avoir pris l'exemple du cyclohexane comme molécule apolaire ? Elle est utilisée par la suite dans la manipulation, mais pour montrer l'impact de la géométrie on peut utiliser CO₂, ou CCl₄.
- Est ce que la géométrie a un impact sur la polarité d'une molécule ? Oui (exemple : eau, cyclohexane)
- Quelles sont les différentes liaisons de Van der Waals ?
 - Force de Keesom : l'interaction électrostatique entre deux multipôles permanents
 - Force de Debye : l'interaction entre un multipôle permanent et un multipôle induit (effets d'induction)
 - Force de London : l'interaction électrostatique entre deux multipôles induits (effets de dispersion)
- Qu'est ce qu'une liaison Hydrogène ? Quelles sont les conditions pour avoir cette liaison ? Il faut un atome plus électronégatif que l'hydrogène mais également un doublet non-liant.
- Quelle est l'interaction la plus forte entre VdW et la liaison hydrogène ? L'énergie de la liaison hydrogène est supérieure à l'énergie de VdW car les liaisons H font une dizaine de kJ/mol, alors que pour VdW quelques kJ/mol.

- Quelle est la différence entre solubilisation et dissolution (si elle existe)? On ne pense finalement pas qu'il y ait de différence dans les termes.
- Quelle est la différence entre dissociation et ionisation ? La dissociation c'est pour les solides moléculaires et ionisation pour les solides ioniques.
- La vidéo ne montre que la solvatation.
- Pourquoi dit-on " qui se ressemble s'assemble"? Car C'est vraiment lié aux concurrences d'interactions entre les entités du solide, et entre solide-liquide. On dissout mieux une molécule apolaire dans un solvant apolaire ou une polaire dans un solvant polaire.
- Lors de l'extraction liquide-liquide avec le cyclohexane, pourquoi faut-il dégazer ? D'où vient le gaz, la surpression ? Lorsque l'on mélange, on chauffe le solvant. Celui-ci s'évapore très rapidement et fait monter le tout en pression. Le cyclohexane est un composé très volatil. Il s'évapore donc très vite.
- Pourquoi faut-il enlever le bouchon pour vider l'ampoule ? Avant la manipulation, la pression est la même à l'extérieure que dans l'ampoule à décanter. La pression atmosphérique à l'extérieur de l'ampoule est supérieure à celle de l'ampoule quand on commence à dégazer. Il n'est donc pas possible de vider l'ampoule si celle -ci n'est pas à pression atmosphérique.
- Donner la concentration initiale en diiode dans l'eau. Après extraction, on fait un titrage avec le thiosulfate, en présence d'empois d'amidon. Exprimer ensuite la concentration en diiode restante dans la phase aqueuse après extraction.
- Comment extraire entièrement le diiode de l'eau ? Il faut refaire une extraction plusieurs fois.
- Pourquoi le diiode solide est violet alors qu'il est jaune dans l'eau ? La couleur violette du diiode à l'état solide est due à une transition électronique entre la BV et la HO. Cela se traduit par une couleur violette. Lorsque le diiode est placé dans l'eau il sera déstabilisé car I_2 est apolaire alors que l'eau est polaire. Les orbitales vont se déstabiliser. La BV sera plus déstabilisé que la HO. Les orbitales montent en énergie mais la BV monte encore plus en énergie que la HO. (car la HO est plus proche du noyau donc elle va moins voir l'effet déstabilisant). Au final l'écart énergétique en la BV et la HO va augmenter. On a donc $h\nu_{eau} > h\nu_{solide}$ et donc I_2 est jaune dans l'eau.

Valeur de la république

Comment faire s'il y a un nouveau programme mais qu'on le trouve nul ? Il faut quand même le faire et arriver à trouver des choses qui nous plaisent dans celui-ci. On peut toujours discuter de cela avec les inspecteurs académiques. Dans le secondaire un des buts essentiels quel que soit le programme est d'amener les élèves à réaliser des raisonnements scientifiques.

Remarques

- Enlever électronégativité et polarité des pré-requis car ils sont expliqués dans la leçon.
- ajouter concentration molaire dans les pré-requis
- Pour le calcul de la concentration, faire un exemple avec un solide ionique qui n'est pas en nombre stoechiométrique.

- Faire une introduction pédagogique (discuter rapidement des prérequis pour replacer la leçon dans son contexte, et des objectifs, à différencier de l'intro de la leçon)
- Faire un exemple sur l'écriture de l'équation de réaction dans un cas où les ions ne sont pas en nombres stoechiométriques.
- Il faut faire un lien avec le TP tout le long de la leçon (surtout à la dernière partie)
- On peut prélever un volume à l'éprouvette devant le jury.
- Autre manip possible: celle du Lugol (extraction du diiode qui est dans une solution aqueuse mélangée avec les ions Cu^{2+})