

La réalisation de ce troisième module du cours "Chimie et Vie Quotidienne" a été possible grâce à l'impulsion et à l'enthousiasme du Professeur Jean-Claude Bünzli, vice-recteur de l'Université de Lausanne, qui a su créer une structure dynamique de réflexion au sein de la cellule de recherche chargée de son organisation.

Madame Nicole Furer et Monsieur Bernard Weber, auteurs du cours "Approche du Monde de la Chimie", ainsi que Monsieur Jean-Christophe Decker, enseignant au Gymnase, ont participé activement à la cellule de recherche et ont permis, par leurs nombreuses suggestions et leur connaissance des structures d'enseignement dans le Secondaire I, l'élaboration d'un manuel adapté aux besoins des maîtres de sciences.

Monsieur Hugues Siegenthaler, laborant, et Monsieur Charles-Philippe Lienemann, doctorant à l'Institut de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Lausanne, ont testé les expériences contenues dans ce manuel et suggéré de nombreuses modifications pour leur apporter une plus grande clarté.

Madame Monique Baud, du Centre de Perfectionnement et de Formation Complémentaire, a assuré les problèmes de logistique et d'organisation.

Mademoiselle Marylou Tercier, dessinatrice, a conçu et réalisé l'illustration figurant sur la couverture de ce cours, en collaboration avec Monsieur Serge Rodak, qui l'a adaptée aux besoins de la présentation informatique.

Le cours "Chimie et Vie Quotidienne" n'aurait pu être envisagé sans le support financier du Kontaktgruppe für Forschungsfragen (Industries chimiques bâloises) et du Rectorat de l'Université de Lausanne.

QUESTIONNAIRE D'EVALUATION

Nom, Prénom (optionnel)

Quelle est votre formation ?

MODE D'ENSEIGNEMENT

DUREE DES SEANCES DE COURS ET DE LABORATOIRE :

- durée de la présentation de la première séance de cours (chap. 1 + 2) trop long adéquat trop court
- durée des expériences de la première séance de laboratoire (chap. 3)
- durée de la présentation de la seconde séance de cours (chap. 4)
- durée des expériences de la seconde séance de laboratoire (chap. 5)
- durée des expériences de la troisième séance de laboratoire (chap. 6)

QUALITE DES SEANCES DE COURS ET DE LABORATOIRE :

- | | insuffisant | pas très bon | suffisant | bien | excellent |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| première séance de cours : qualité de la présentation | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| première séance de laboratoire : description du protocole | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| qualité des explications | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| intérêt pour les expériences | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| seconde séance de cours : qualité de la présentation | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| seconde séance de laboratoire : description du protocole | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| qualité des explications | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| intérêt pour les expériences | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| troisième séance de laboratoire : description du protocole | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| qualité des explications | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| intérêt pour les expériences | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

QUESTIONS GENERALES

EVALUATION DU SUPPORT ECRIT

- présentation générale
- facilité à retrouver des informations
- description des produits (caractéristiques, préparation, toxicité)

RELATION ENTRE CE COURS ET VOTRE ENSEIGNEMENT

- relation avec le cours "Approche du Monde de la Chimie"
- niveau par rapport aux matières enseignées au collège

REMARQUES PERSONNELLES

Veuillez indiquer au verso vos suggestions et critiques pour l'amélioration de ce cours

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCTION | 1 |
| 1.1 BUTS | 1 |
| 1.2 LES FORMES DU CARBONE | 1 |
| 1.3 CARBONE AUX MILLE FACETTES | 2 |
| 2. STRUCTURE, FONCTION ET REACTIVITE DES COMPOSES DU CARBONE | 3 |
| 2.1 FORMES AMORPHES ET CRISTALLINES DU CARBONE | 3 |
| 2.2 STRUCTURE ELECTRONIQUE DU CARBONE | 4 |
| 2.3 LIAISONS SIMPLES, DOUBLES ET TRIPLES | 6 |
| 2.4 QUELQUES GROUPES FONCTIONNELS ET LEURS REACTIONS | 8 |
| 2.5 COROLLAIRE | 15 |
| 3. EXPERIENCES ILLUSTRANT LES PROPRIETES DES COMPOSES DU CARBONE | 17 |
| 3.1 RESPIRATION, DIOXYDE DE CARBONE ET COMBUSTION CATALYSEE DE LA MATIERE ORGANIQUE | 17 |
| 3.2 ESTERIFICATION, POLYMERISATION ET INCLUSION EN RESINE | 19 |
| 3.3 OXYDATION DES FONCTIONS ALCOOL ET DOUBLES LIAISONS | 20 |
| 4. LE CARBONE ET L'HOMME | 23 |
| 4.1 ORIGINE DE LA VIE SUR TERRE | 23 |
| 4.2 LES MOLECULES ORGANIQUES DES ETRES VIVANTS | 25 |
| 4.3 STOCKAGE NATUREL ET UTILISATION DE L'ENERGIE DU SOLEIL | 35 |
| 4.4 QUELQUES CLASSES DE SUBSTANCES SYNTHETIQUES | 37 |
| 4.5 CONCLUSION | 43 |
| 5. EXPERIENCES ILLUSTRANT LES METHODES DE SEPARATION | 45 |
| 5.1 DISTILLATION D'UNE MIXTURE COMPLEXE | 45 |
| 5.2 PURIFICATION DE SOLUTIONS ODORANTES ET COLOREES | 48 |
| 5.3 TRANSFORMATION/SEPARATION DES CONSTITUANTS DU BOIS | 49 |
| 6. EXPERIENCES AVANCEES | 51 |
| 6.1 AROMES ET PARFUMS | 51 |
| 6.2 DETERGENT SYNTHETIQUE | 53 |
| 6.3 FIBRE SYNTHETIQUE RAYON® | 55 |
| 6.4 COLORANTS TEXTILES | 58 |
| 7. EXPERIENCES PRESENTEES DURANT LE COURS ET EXPERIENCES OPTIONNELLES | 61 |
| 7.1 HYDROLYSE ET REACTION ACIDE-BASE | 61 |
| 7.2 PRODUCTION DE METHANE ET D'ACETYLENE | 61 |

| | |
|---|----|
| 7.3 PREPARATION DE CAOUTCHOUC | 63 |
| 7.4 PREPARATION ET COMBUSTION DE NITROCELLULOSE | 65 |
| 7.5 SEPARATION DE PIGMENTS DANS DES EPICES | 66 |
| 7.6 OXYDATION DE LA GLYCERINE | 68 |
| 7.7 OXYDATION-REDUCTION ET REACTIONS COLOREES | 69 |
| 7.8 POLARITE, MISCIBILITE ET SOLUBILITE DES COMPOSES ORGANIQUES | 70 |
| 7.9 OXYDATION DES ALCOOLS, ALDEHYDES ET CETONES | 72 |

8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES, SUBSTANCES CHIMIQUES ET PRODUITS COURANTS UTILISES 75

| | |
|--|----|
| 8.1 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 75 |
| 8.2 SUBSTANCES CHIMIQUES ET PRODUITS COURANTS UTILISES | 75 |

9. EQUATIONS DES REACTIONS CHIMIQUES 83

| | |
|---|----|
| 9.1 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 3 | 83 |
| 9.2 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 5 | 84 |
| 9.3 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 6 | 85 |
| 9.4 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 7 | 87 |

10. INDEX 91

1. INTRODUCTION

Puisqu'il faut un commencement, fixons-le à 4 milliards d'années approximativement. C'est en ces temps reculés, près d'un milliard d'années après la naissance présumée de notre planète, que la vie telle que nous l'entendons apparut. Encore adolescente, la terre satisfaisait alors à toutes les conditions pour justifier l'éclosion des organismes les plus rudimentaires, mais dotés d'une structure et d'un métabolisme bien établis, excluant tout hasard.

L'évolution de la planète et de la vie sont totalement dépendantes du règne du carbone, dont le cycle global est étonnamment complexe. Seuls les caractères les plus marquants du carbone émaillent ce cours, qui ne peut avoir la prétention de décrire, même brièvement, l'ensemble des transformations impliquant le carbone, tant elles sont nombreuses.

Comme pour les modules 1 ("Transformations et Equilibres Chimiques") et 2 ("l'Eau"), les séances d'explication et de travaux pratiques alternent, pour plus de confort. Cependant, l'aspect particulièrement merveilleux de la diversité des combinaisons du carbone souffre d'une conséquence pratique frustrante : il est difficile d'organiser des séances de laboratoire en adéquation parfaite avec les séances d'explication.

1.1 BUTS

Les buts de ce cours et les notions abordées sont les suivants :

- Décrire la **structure des molécules** à base de carbone, qui conditionne la multitude de visages que celles-ci peuvent prendre.
- Donner une idée des différents **groupes fonctionnels** que le carbone peut porter, ainsi que des principales **réactions chimiques** auxquelles les molécules carbonées participent.
- Discuter les **caractéristiques et comportements les plus spectaculaires** des composés organiques, au travers des notions de vie sur terre, de ressources et transformations énergétiques, de produits synthétisés par l'homme et de cycle global du carbone.
- Effectuer des réactions simples de **synthèses et transformations chimiques** basées sur le carbone, ainsi qu'aborder quelques **principes de séparation**.
- Synthétiser quelques **composés utilisés dans la vie de tous les jours**.

Comme lors des modules précédents, ce cours a pour objectif l'implication active des participants et le partage des connaissances théoriques et pratiques acquises.

Les expériences pratiques sont présentées en séquences de manipulations/explications, ainsi que sans explication dans les pages annexes roses. Les manipulations effectuées en salle de cours, ainsi que des manipulations optionnelles, sont présentées dans les pages jaunes.

1.2 LES FORMES DU CARBONE

A première vue, le carbone existe sous un nombre incalculable de formes : plusieurs millions de composés à base de carbone sont effectivement répertoriés et des milliers de substances

organiques nouvelles sont synthétisées chaque année dans le monde. Il est par conséquent difficile de catégoriser les réactions du carbone dans les classes simplifiées de transformations abordées lors du premier module.

Le carbone existe sur terre sous les formes inorganique (c'est-à-dire non vivante) et organique (intervenant dans les organismes). Les composés carbonés préparés par l'homme se situent dans cette dernière catégorie.

Le carbone se lie principalement au carbone, à l'hydrogène, à l'oxygène et à l'azote, mais également, dans une moindre mesure, au soufre, au phosphore, aux halogènes (fluor, chlore, brome, iode), au silicium et aux métaux. Les liaisons que le carbone crée avec ses voisins pour former des composés stables sont au nombre de 4, excepté le monoxyde de carbone, CO. Ces liaisons peuvent être simples, doubles, ou triples. Bien que la multitude des réactions rencontrées en chimie organique empêche une rationalisation aisée, les réactions d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse, d'addition, d'élimination et de polymérisation sont les plus courantes.

1.3 CARBONE AUX MILLE FACETTES

Les composés naturels du carbone représentent avant tout pour l'homme moderne un réservoir de ressources énergétiques (bois, charbon, gaz, pétrole, mazout, essence) et une matière première importante dans la synthèse des matières plastiques, des fibres synthétiques, des peintures, des parfums et arômes, des médicaments, des pesticides. Et puisque le carbone possède mille facettes attrayantes, il ne faut certainement pas oublier de mentionner celles qui brillent sur les parures de bijouterie : le diamant. Cette liste est loin d'être exhaustive, puisqu'il n'est pas un domaine dans lequel les composés organiques, synthétiques ou naturels, n'interviennent pas.

Cependant, l'utilisation des produits pétroliers et la fabrication de leurs dérivés, tout en nous apportant du confort, ne doit pas nous aveugler sur les conséquences que l'épuisement des ressources terrestres en matières organiques fossiles provoquera à moyen terme, si l'homme ne redouble pas ses efforts dans le développement des procédés de recyclage des matières synthétiques et d'économies énergétiques; un regard sur l'évolution de nos moeurs montre que l'homme a déjà considérablement modifié son comportement dans ce sens, particulièrement depuis le premier choc pétrolier en matière énergétique et, depuis une dizaine d'années, en matière environnementale.

Finalement, le carbone est à l'origine de la vie, puisque toute brique, élémentaire ou élaborée, des végétaux et animaux est configurée autour de cet élément. Le cycle de la naissance, croissance et mort des organismes participe au cycle global de la circulation des espèces inorganiques et organiques du carbone sur la planète.

2. STRUCTURE, FONCTION ET REACTIVITE DES COMPOSES DU CARBONE

Le carbone existe sur la planète (lithosphère, hydrosphère, atmosphère, biosphère) sous différentes formes :

- **Non lié à d'autres éléments**; il se trouve principalement dans la lithosphère (sols, roches), sous formes non cristalline (charbon; composé amorphe) et cristalline (graphite, diamant).
- **Inorganique**, représenté sous ses formes les plus oxydées (C^{+2} et C^{+4}); il existe sous formes gazeuse (monoxyde de carbone CO, dioxyde de carbone CO_2), ainsi que dissoute (acide carbonique H_2CO_3 , ions bicarbonate HCO_3^- et carbonate CO_3^{2-}) et solide (calcaire, carbonate de calcium, $CaCO_3$); il a déjà été fait mention des formes inorganiques du carbone dans les modules 1 (Transformations et Equilibres Chimiques) et 2 (l'Eau).
- **Lié à d'autres atomes de carbone et à des atomes d'hydrogène** uniquement (hydrocarbures); il existe alors sous formes gazeuse, liquide et solide, selon la grandeur des molécules considérées.
- **Lié à d'autres atomes que l'hydrogène**; le nombre élevé de composés rend impossible leur classification exhaustive dans le cadre de ce cours.

Par analogie à la molécule d'eau (voir le module 2), les molécules organisées autour de l'atome de carbone possèdent des caractéristiques physiques et chimiques qui dépendent de la structure électronique de cet élément. Cependant, contrairement à l'atome d'oxygène qui ne peut créer que 2 liaisons avec d'autres atomes, le carbone a 4 possibilités de liaisons, ce qui explique la multitude de combinaisons possibles du carbone avec d'autres atomes.

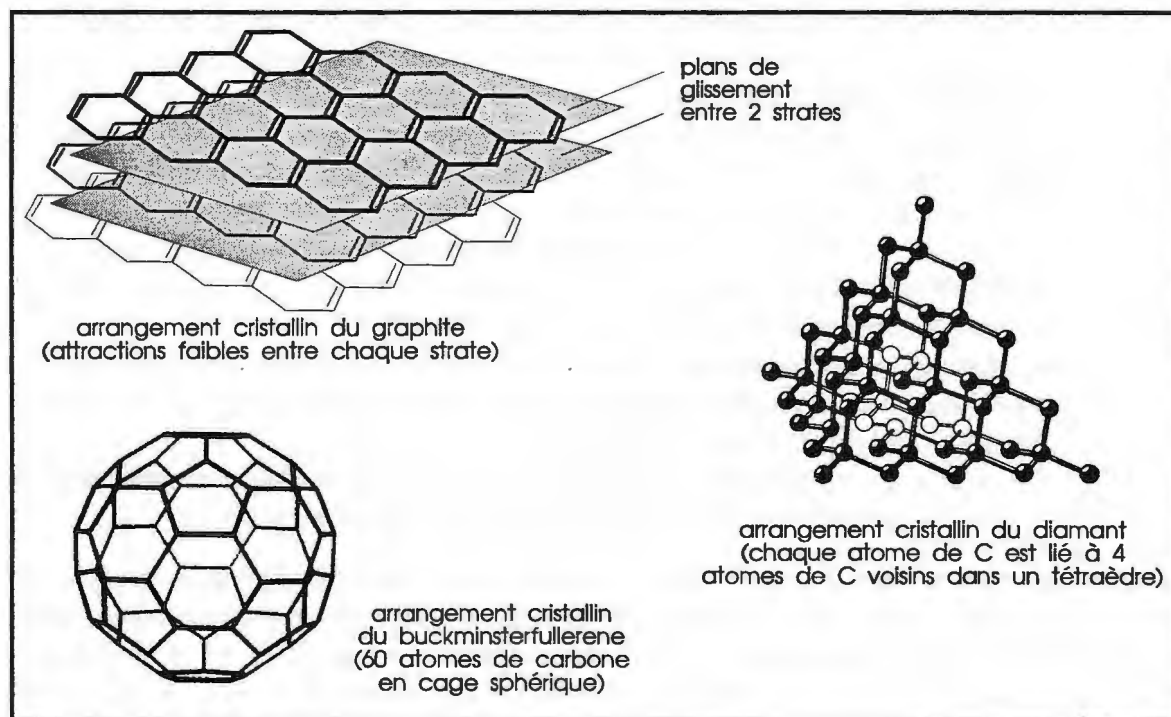
2.1 FORMES AMORPHES ET CRISTALLINES DU CARBONE

Lorsque le carbone n'est lié qu'à des atomes de carbone, il peut exister sous formes amorphes et cristallines, de même que le verre est amorphe et le quartz, de composition chimique identique, est cristallin :

- **Formes amorphes du carbone** : les différents charbons (anthracite, houille, lignite), dont la pureté et le pouvoir calorifique sont fonction des conditions de température et de pression dans lesquelles ils ont été formés.
- **Le graphite** : ce composé, comme l'indique la figure de la page suivante, possède une structure cristalline, avec un arrangement ordonné de cycles accolés sur un plan; chaque cycle comporte 6 carbones et 2 doubles liaisons. Le graphite est l'empilement ordonné de ces plans à longue distance, qui ne sont retenus entre eux que par forces d'attraction faibles (forces de Van der Waals); les plans peuvent glisser les uns sur les autres, procurant au graphite des caractéristiques lubrifiantes exemplaires.
- **Le diamant** : dans ce composé cristallin (voir la figure ci-après), les atomes de carbone sont liés entre eux sous forme de tétraèdres par liaisons simples; il

n'existe pas ici de plan de glissement comme dans le graphite, ce qui confère au diamant une dureté exceptionnelle.

- **Les "fullerènes"** : forme cristalline du carbone découverte en 1990. Par référence aux structures géodésiques de l'ingénieur Buckminster Fuller, cette molécule cristalline de 60 atomes de carbone a été nommée buckminsterfullerène. Toute une série de composés analogues, comportant de 32 à 960 carbones, ont été synthétisés.



Les formes amorphes du carbone réagissent par oxydation avec l'oxygène de l'air; le charbon, agissant comme carburant, est transformé en dioxyde de carbone, avec dégagement d'énergie plus ou moins élevé selon l'origine et la pureté du composé.

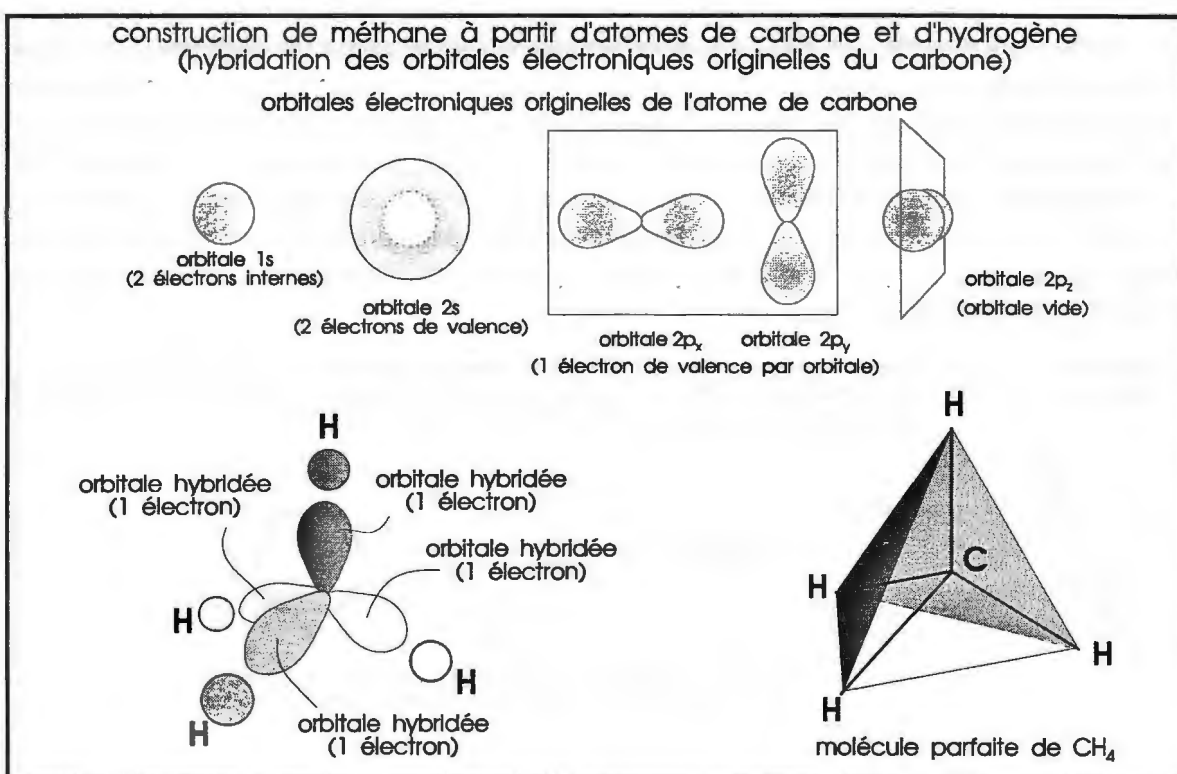
2.2 STRUCTURE ELECTRONIQUE DU CARBONE

Le méthane est l'un des composés organiques les plus simples qui existent; il est composé d'un seul atome de carbone et d'atomes d'hydrogène. Sa structure spatiale a été établie dès 1874 : la molécule de méthane, dont la formule brute est CH_4 , s'inscrit dans un tétraèdre parfait, au centre duquel est positionné 1 atome de carbone entouré de 4 atomes d'hydrogène équivalents placés chacun à une pointe de la pyramide, comme l'indique la figure de la page suivante.

Chaque atome d'hydrogène possède un électron célibataire qui se meut à l'intérieur d'une enveloppe (orbitale) à proximité du noyau, et qui peut former une liaison avec l'électron célibataire d'un autre atome. L'atome de carbone isolé possède 6 électrons qui se répartissent dans différentes orbitales autour du noyau : 2 électrons sont proches de celui-ci (électrons internes) et 4 électrons se répartissent plus à l'extérieur (électrons de valence; 1 paire en principe non disponible pour des liaisons et 2 électrons célibataires). Dans ces conditions, l'atome de carbone ne pourrait former de liaison qu'avec 2 atomes d'hydro-

gène; la formule brute du méthane serait donc CH_2 , ce qui ne correspond pas aux observations expérimentales.

En fait, les 4 électrons de valence de l'atome de carbone se répartissent dans 4 orbitales individuelles identiques (4 électrons célibataires); dans ce cas, **l'atome de carbone peut former 4 liaisons équivalentes avec 4 atomes d'hydrogène** (chaque électron célibataire de l'atome de C se combine avec l'électron célibataire d'un atome d'hydrogène). Pour qu'une équivalence parfaite existe entre les 4 liaisons C-H, les 4 électrons de valence de l'atome de carbone doivent être équivalents; ils possèdent notamment la même énergie et se meuvent dans des espaces de même forme.



Le processus permettant d'obtenir 4 orbitales électroniques équivalentes consiste en l'**hybridation des orbitales électroniques de l'atome de carbone**. De manière simplifiée, les orbitales de valence initiales de l'atome de carbone (contenant 1 paire et 2 célibataires) sont mélangées équitablement; les 4 orbitales résultantes (sp^3) sont équivalentes et possèdent les caractéristiques de toutes les orbitales initiales. Elles ont la même énergie et leur orientation dans l'espace est telle que les répulsions entre électrons sont minimisées. **La structure correspondante est le tétraèdre.**

Les notions d'orbitales électroniques, d'hybridation et de structure spatiale de la molécule de méthane sont résumées ci-après :

- Le méthane est constitué d'un atome de carbone et de 4 atomes d'hydrogène; sa formule brute est CH_4 .
- Chaque atome d'hydrogène possède un électron qu'il met en commun avec un des 4 électrons de valence de l'atome de carbone.
- L'hybridation des orbitales électroniques du carbone permet d'expliquer pourquoi chaque atome d'hydrogène est équivalent aux autres dans le

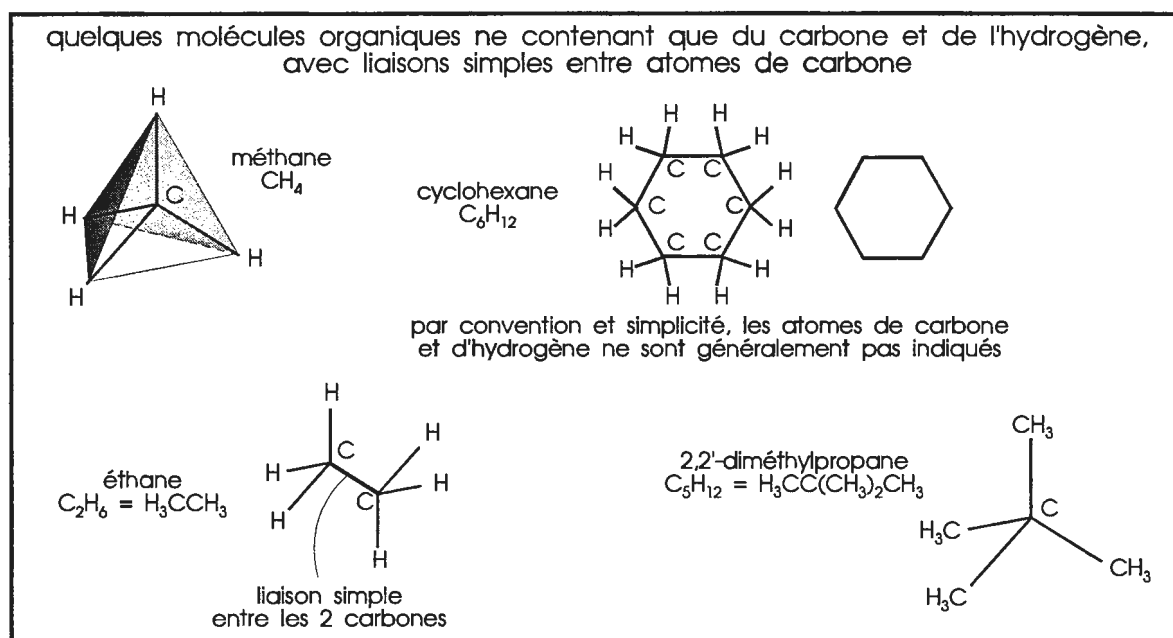
méthane.

- L'hybridation créée, à partir d'une enveloppe 2s et de trois enveloppes 2p, 4 orbitales sp^3 identiques pour les électrons de valence du carbone.
- Avec 4 atomes d'hydrogène équivalents, la molécule de méthane adopte la structure d'une pyramide tétraédrique parfaite. Le carbone est au centre et chaque hydrogène sur l'une des 4 pointes de la pyramide.

2.3 LIAISONS SIMPLES, DOUBLES ET TRIPLES

LIAISONS SIMPLES

Il est également possible de créer **4 liaisons simples entre un atome de carbone et d'autres atomes, dont le carbone lui-même**. Si, lors de la fabrication hypothétique du méthane à partir d'un jeu d'atomes de carbone et d'hydrogène, 3 atomes d'hydrogène uniquement sont connectés à un atome de carbone (formation de CH_3), il reste encore 1 électron à l'atome de carbone pour créer une liaison. Celui-ci peut se connecter à un nouvel atome de carbone (formation de H_3C-C). Ce nouvel atome de carbone possède encore 3 électrons libres, qui se lient à 3 atomes d'hydrogène; la nouvelle molécule formée est l'éthane (H_3C-CH_3 , C_2H_6 ; composé gazeux).



L'hybridation des orbitales électroniques du carbone permet la création d'un grand nombre de composés, dont l'infrastructure est constituée d'un squelette d'atomes de carbone reliés entre eux par liaison C-C simple. Les électrons restant disponibles sur chaque atome de carbone forment des liaisons avec d'autres atomes. Les molécules de méthane et d'éthane représentent donc les 2 premières briques de base d'un immense jeu.

LIAISONS DOUBLES

L'existence de liaisons doubles $C=C$ entre atomes de carbone est mise en évidence avec le gaz éthylène (composé gazeux utilisé dans la production industrielle d'alcool éthanol), qui possède la formule brute déterminées expérimentalement C_2H_4 .

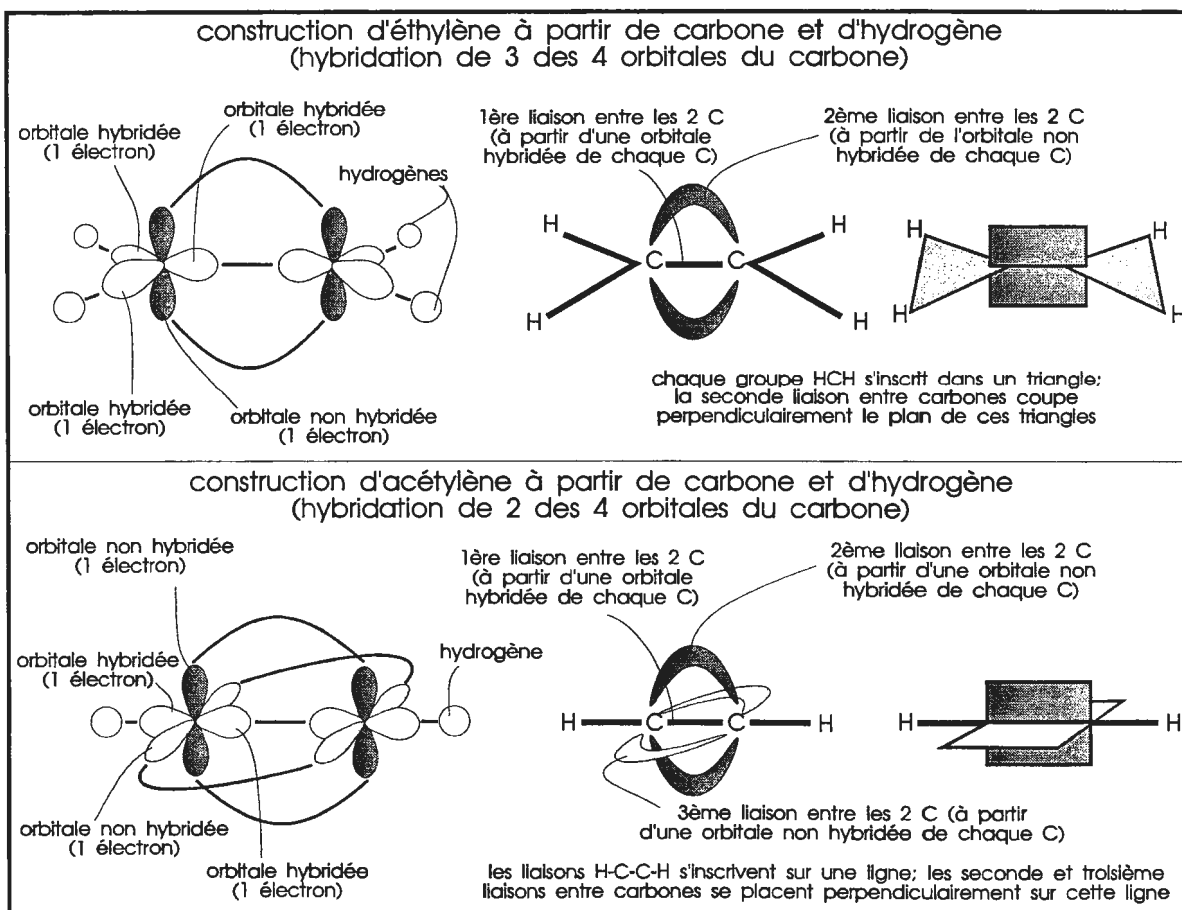
Dans ce cas, seules 3 des 4 orbitales électroniques de valence de l'atome de carbone participent au processus d'hybridation; comme la figure ci-dessous l'indique, la configuration permettant de stabiliser sans contrainte ces 3 nouvelles orbitales est le triangle plat.

2 carbones "préparés" de la sorte forment 1 liaison entre eux et chacun d'eux se connecte encore à 2 atomes d'hydrogène, pour former le composé plat $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$; l'orbitale qui n'est pas intervenue dans cette opération contient 1 électron célibataire, qui forme une nouvelle liaison avec l'orbitale équivalente du carbone voisin, afin de stabiliser la molécule. Il se forme ainsi une **liaison C=C double entre 2 atomes de carbone** (ou entre un atome de carbone et un autre atome, tel l'oxygène, l'azote, le soufre).

LIAISONS TRIPLES

Finalement, les **liaisons triples $\text{C}\equiv\text{C}$ entre atomes de carbone** sont révélées avec le gaz acétylène (carburant; utilisé pour la production industrielle d'acide acétique, le principe actif du vinaigre), dont la formule brute est C_2H_2 .

Dans le cas de l'acétylène, seules 2 des 4 orbitales électroniques de valence de l'atome de carbone participent au processus d'hybridation. Pour acquérir la configuration spatiale la plus stable, les 2 orbitales résultantes, identiques, s'arrangent face-à-face, de part et d'autre de l'atome de carbone central.



2 atomes de carbone préparés ainsi forment 1 liaison entre eux et se connectent chacun à 1 atome d'hydrogène, pour former une molécule linéaire ($\text{HC}-\text{CH}$); les 2 orbitales non hybridées du premier carbone se lient aux orbitales correspondantes du second carbone,

pour finalement former un composé possédant une liaison triple $C \equiv C$, comme l'indique la figure qui précède.

Résumé des trois possibilités de liaison :

- Le carbone forme 4 liaisons avec des voisins. Dans ce cas, **une liaison C-C est simple et les atomes de carbone ont une structure spatiale tétraédrique.**
- Le carbone forme 3 liaisons avec des voisins. Dans ce cas, **une liaison C=C est double et les atomes de carbone ont une structure spatiale trigonale.**
- Le carbone forme 2 liaisons avec des voisins. Dans ce cas, **une liaison $C \equiv C$ est triple et les atomes de carbone ont une structure spatiale linéaire.**

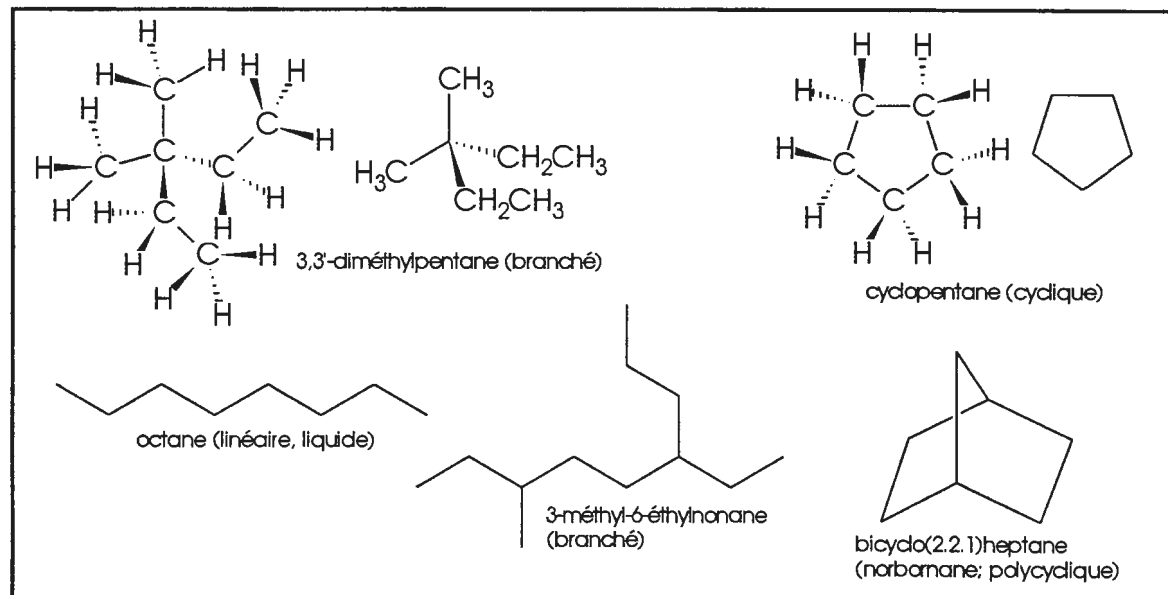
2.4 QUELQUES GROUPES FONCTIONNELS ET LEURS REACTIONS

Un **groupe fonctionnel** est un fragment de molécule organique possédant des propriétés particulières. Pour des raisons de simplicité, seules les liaisons entre atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sont abordées ici. Certains des groupes fonctionnels contenant de l'azote sont toutefois discutés dans le chapitre 4, puisqu'il intervient pour une part majeure de l'origine de la vie sur terre.

CARBONE ET HYDROGENE : LES ALCANES, ALCENES ET ALCYNES

Les alcanes forment la famille la plus simple des composés organiques; **les alcanes ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène; tous les atomes de carbone sont connectés par liaisons simples.**

La figure ci-dessous présente quelques alcanes (également appelés hydrocarbures saturés). Les alcanes existent sous plusieurs formes physiques et chimiques : les **alcanes gazeux** (contenant de 1 à 5 atomes de carbone), liquides (6 à 17 atomes de carbone) et solides. On distingue aussi les alcanes **linéaires** (chaque atome de carbone n'est lié qu'à un maximum de 2 atomes de carbone), **branchés** (la molécule comporte une chaîne principale linéaire, sur laquelle sont présentes des chaînes latérales), **cycliques** (le plus petit cycle envisageable est le cyclopropane, contenant 3 atomes de carbone) et **polycycliques**.



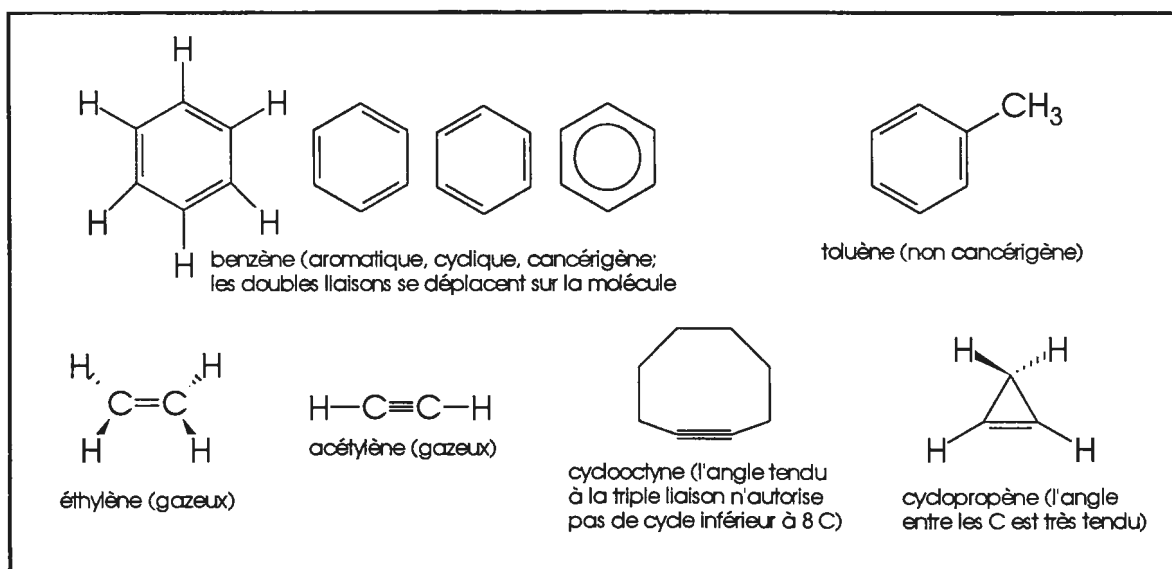
Les alcanes linéaires et branchés peuvent avoir la même formule brute; par exemple, 5 C peuvent être assemblés en une chaîne linéaire (n-pentane), ou en une chaîne linéaire de plus petite taille (4 C), sur le deuxième carbone de laquelle est fixée une chaîne latérale de 1 C (i-pentane, ou 2-méthylbutane), ou encore en une chaîne linéaire de 3 C, avec 2 chaînes latérales de 1 C fixées sur le second carbone de la chaîne principale (2,2'-diméthylpropane); dans tous les cas, la formule brute est C_5H_{12} . Ces composés sont appelés **isomères structuraux**; leur formule brute est identique, mais l'arrangement des atomes de carbone dans le squelette diffère.

Les alcanes sont les constituants majeurs du pétrole. Ce sont les carburants les plus utilisés pour les automobiles (essence, 6-12 C), les avions (kérosène, 12-18 C) et les installations de chauffage (mazout, plus de 18 C); le gaz naturel contient des alcanes de 1 à 4 C.

Les alcènes sont des hydrocarbures dans lesquels existent une ou plusieurs liaisons doubles entre atomes de carbone. L'éthylène ($H_2C=CH_2$) est l'alcène le plus simple. Par analogie aux alcanes, les alcènes peuvent être gazeux, liquides, ou solides, linéaires ou branchés, acycliques ou cycliques, comme l'indique la figure ci-dessous.

Lorsqu'une molécule possède plusieurs doubles liaisons en série, elle fait partie de la famille des composés aromatiques, pour autant qu'elle possède $4n+2$ électrons présents dans ses doubles liaisons. Le benzène, formé d'un cycle à 6 C liés entre eux par 3 doubles liaisons et de 6 H, est l'aromatique le plus simple, longtemps utilisé comme solvant, jusqu'à la découverte de ses propriétés cancérigènes. Le toluène, dérivé du benzène dans lequel 1 atome d'hydrogène a simplement été remplacé par un groupe CH_3 , est également aromatique, mais non cancérigène.

Les alcynes sont des composés similaires aux alcanes et alcènes, mais comportant une ou plusieurs liaisons triples $C\equiv C$. L'acétylène $HC\equiv CH$ gazeux est le plus simple des composés à triple liaison. Etant donné la contrainte de linéarité imposée par la triple liaison, seuls les cycles comportant 8 carbones ou plus peuvent contenir une liaison $C\equiv C$ (voir la figure ci-dessous).



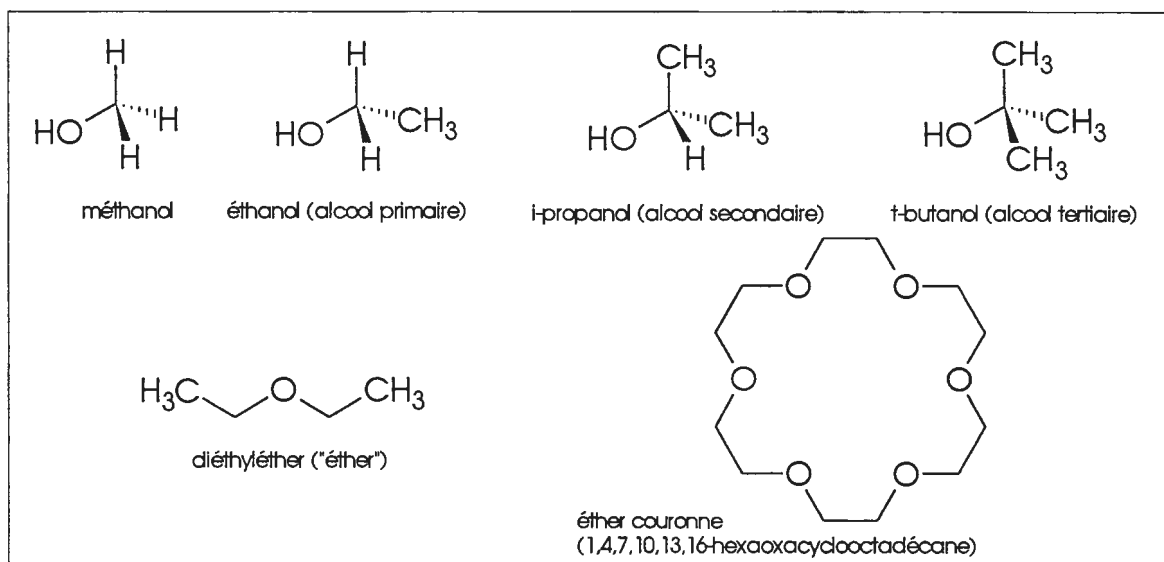
Les composés comportant des liaisons doubles (alcènes) ou triples (alcynes) entre atomes de carbone permettent une gamme de réactions chimiques plus vaste que les alcanes :

- **Réactions d'oxydation** : les doubles et triples liaisons $C=C$ et $C\equiv C$ sont graduellement oxydables, par introduction d'atomes d'oxygène dans la molécule, au moyen d'oxydants sélectifs. Les produits successifs sont les alcools (groupe fonctionnel $C-OH$; 1 hydroxyle se fixe à chacun des 2 carbones qui porte initialement la double ou triple liaison), les aldéhydes et cétones (groupes fonctionnels $C=O$) et, enfin, les acides carboxyliques (groupe fonctionnel $O=C-OH$).
- La réactivité des alcanes est faible; comme les charbons, **les alcanes peuvent être oxydés** par l'oxygène de l'air à haute température en dioxyde de carbone et en eau en dégageant une grande quantité d'énergie thermique.
- **Réactions de réduction** : les alcènes et alcynes sont avides d'atomes d'hydrogène. Ces composés sont donc réductibles en alcènes (addition de 2 hydrogènes sur la triple liaison), puis en alcanes (addition de 2 hydrogènes supplémentaires sur la double liaison).
- **Réactions de polymérisation** : les alcènes peuvent être combinés entre eux, par réaction en chaîne, pour produire des longs polymères, formés d'un grand nombre de molécules identiques (monomères).

CARBONE ET OXYGENE : LES ALCOOLS ET ETHERS

L'atome d'oxygène est susceptible de former 2 liaisons avec des atomes voisins; ces liaisons sont simples (par exemple dans le cas de l'éthanol, H_3C-H_2C-O-H), ou doubles (par exemple dans le cas de l'éthanal, $H_3C-HC=O$).

Un alcool est formé d'une chaîne principale et de un ou plusieurs groupes fonctionnels $-OH$, directement fixés sur des atomes de carbone. On peut distinguer différents alcools : **alcools primaires** (le groupe fonctionnel $-OH$ est fixé sur un atome de carbone qui n'est lié qu'à un seul autre atome de carbone), **secondaires** ($-OH$ est fixé sur un C lié à 2 autres C) et **tertiaires** (l'atome de carbone portant $-OH$ possède 3 C voisins).



Les alcools simples sont généralement liquides. Leur point d'ébullition est plus élevé que pour leur analogue alcane (l'hexane bout à $69^\circ C$ et l'hexanol à $156^\circ C$), car **ces composés sont susceptibles de créer des liaisons hydrogène (attractions entre l'oxygène du groupe $-OH$ et l'hydrogène du même groupe sur une molécule voisine; voir le module 2), qui stabilisent les**

molécules. La solubilité des alcools dans l'eau est grande lorsque le nombre d'atomes de carbone est faible dans la molécule; en effet, les alcools courts (jusqu'à 4 ou 5 carbones) sont relativement semblables à la molécule d'eau (H-O-C... et H-O-H), quoique moins polaires.

Les éthers ont une structure semblable aux alcools, mais l'atome d'hydrogène présent sur le groupe -OH y est remplacé par une chaîne organique (alcool : C-O-H; éther : C-O-C). Les éthers sont relativement peu réactifs.

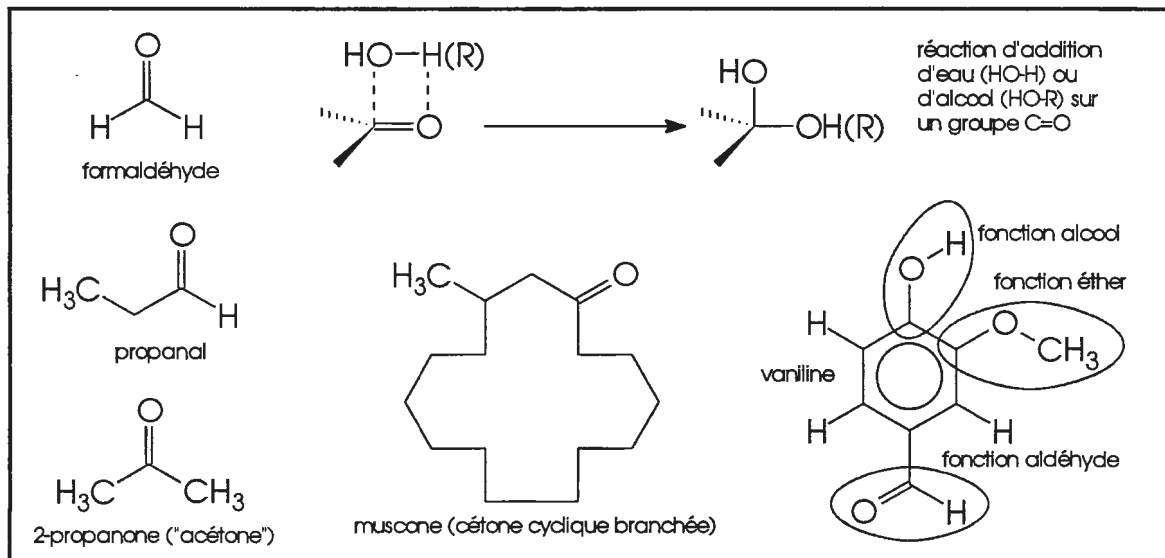
Quelques réactions typiques de transformation des alcools sont mentionnées ci-après :

- **Réactions d'oxydation** : les alcools tertiaires ne sont pas réactifs, car le carbone lié au groupe -OH ne porte aucun atome d'hydrogène. En revanche, les alcools secondaires et primaires contiennent des atomes d'hydrogène, qui peuvent être éliminés; lors du processus, la liaison simple C-OH est transformée en liaison double C=O, caractéristique des aldéhydes et cétones. Les alcools primaires, après cette oxydation, contiennent encore un hydrogène fixé au carbone réactif et peuvent encore être oxydés, pour former des acides carboxyliques (O=C-OH).
- **Réactions d'éthérification** : les alcools primaires et secondaires peuvent être combinés, avec perte d'eau (réaction de déshydratation) pour former des éthers (C-O-C).
- **Réactions d'estérification** : lorsqu'un alcool réagit avec un acide carboxylique, il forme par combinaison un ester, avec perte d'une molécule d'eau.
- **Réactions de réduction** : les alcools dont le groupe C-OH est fixé à un carbone contenant 1 hydrogène (H-C-C-OH) peuvent être déshydratés (perte d'une molécule d'eau), pour former les alcènes correspondants (C=C).

CARBONE ET OXYGENE : LES ALDEHYDES ET CETONES

Les composés contenant un ou plusieurs groupes fonctionnels C=O sont des aldéhydes ou des cétones. Les **aldéhydes** portent le groupe fonctionnel C=O en bout de chaîne (H-C=O). Dans les **cétones**, le groupe fonctionnel C=O possède comme voisins 2 atomes de carbone. Quelques réactions typiques des aldéhydes et cétones sont indiquées ci-dessous :

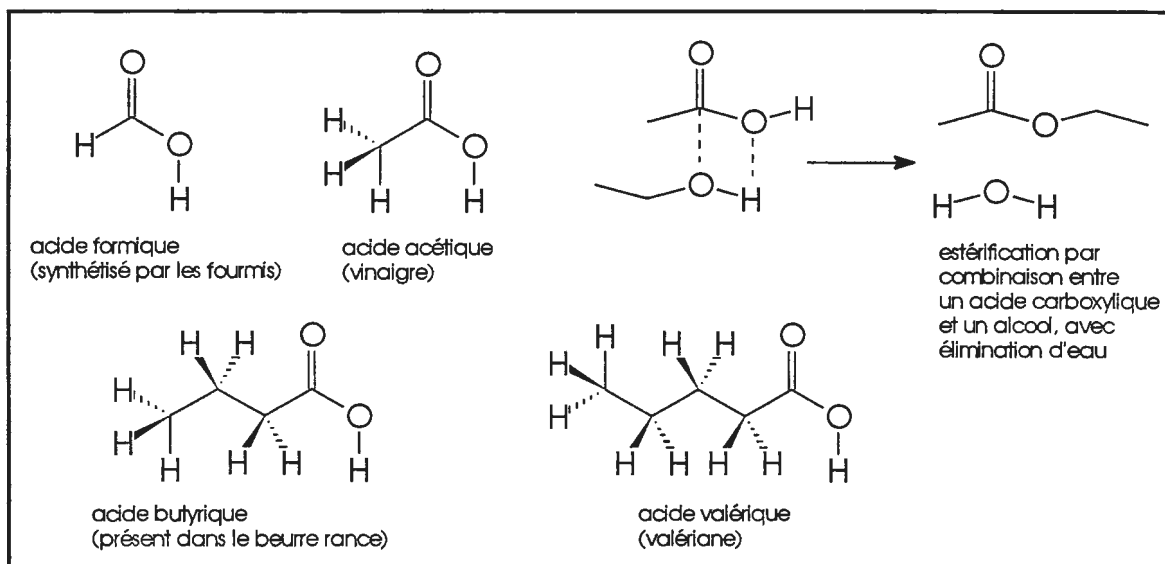
- **Réactions d'addition** : il est possible d'ajouter de l'eau ou un alcool au carbone du groupe C=O, le transformant en groupe fonctionnel alcool C-OH, sur lequel vient se fixer un groupe hydroxyle -OH provenant de l'eau, ou un groupe -O-C provenant de l'alcool (voir la figure page suivante). Le composé formé est un diol (2 fonctions alcool sur le même carbone; HO-C-OH) lors de l'addition d'eau, ou un éther alcool lors de l'addition d'alcool (HO-C-O-C).
- **Réactions de réduction** : cétones et aldéhydes peuvent être réduits en leur alcool correspondant, par fixation d'un atome d'hydrogène sur le carbone C=O, qui se transforme en groupe fonctionnel H-C-OH.
- **Réactions d'oxydation** : les aldéhydes sont facilement oxydés en acides carboxyliques, par élimination de l'hydrogène H-C=O et remplacement par un groupe -OH (formation de l'acide carboxylique HO-C=O). Dans certaines conditions particulières, les cétones sont oxydables en composés dicétones (2 groupes C=O voisins), ou en esters (groupe fonctionnel -C-O-C=O).



CARBONE ET OXYGENE : LES ACIDES CARBOXYLIQUES

Les acides carboxyliques possèdent un groupe fonctionnel HO-C=O en extrémité de molécule. Ces composés peuvent perdre leur proton présent sur le groupe -OH plus ou moins facilement et possèdent donc un caractère acide.

Les acides carboxyliques ont des points d'ébullition élevés, car leurs molécules s'associent, par l'intermédiaire des liaisons hydrogène entre le proton du groupe HO- sur une molécule et l'oxygène du groupe O=C sur la molécule voisine. Leur solubilité dans l'eau est comparable à celle des alcools.



Les petits acides carboxyliques (acide formique HCOOH, acide acétique H₃CCOOH) ont une odeur acide, alors que les composés de plus grande taille ont une odeur désagréable en forte concentration, mais irremplaçable en faible concentration : l'acide valérique est à l'origine de l'arôme typique du roquefort; l'odorat des chiens est particulièrement développé pour les acides carboxyliques produits par le métabolisme humain, différents d'une personne à l'autre, ce qui leur permet de reconnaître aisément les individus.

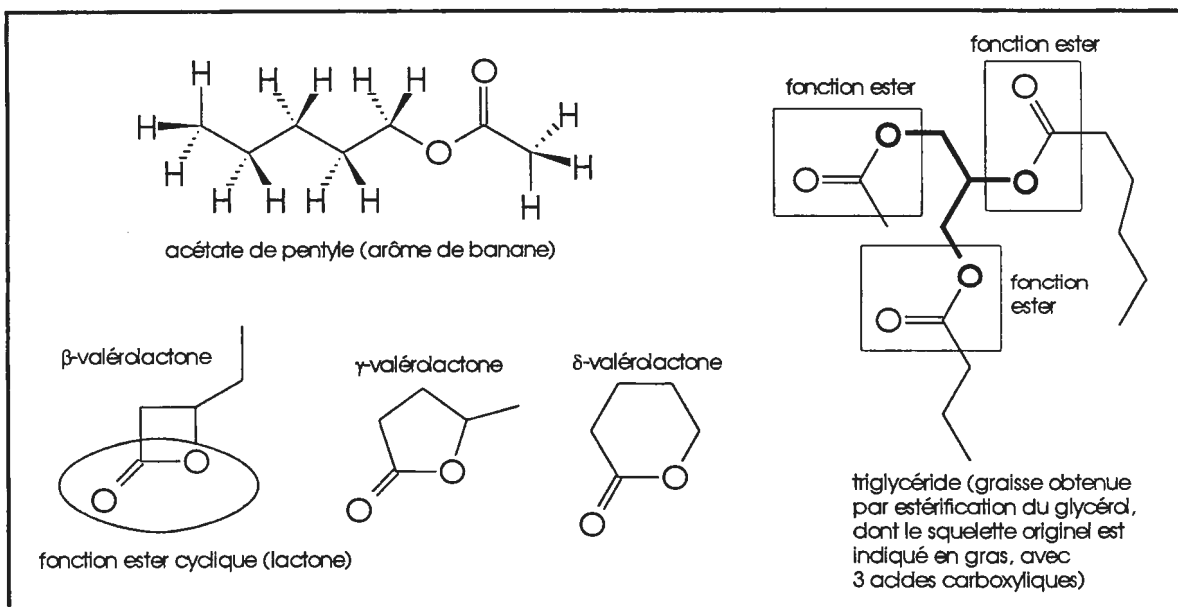
L'acidité d'un acide carboxylique dépend largement des autres groupes fonctionnels présents sur la molécule; par exemple, l'acide trichloroacétique (Cl_3CCOOH) est environ 15000 fois plus acide que l'acide acétique (H_3CCOOH), car les 3 atomes de chlore stabilisent fortement la molécule lorsqu'elle est déprotonée.

Quelques réactions typiques des acides carboxyliques sont mentionnées ci-dessous :

- **Réactions d'estérification** : comme déjà mentionné, la combinaison d'un alcool (C-OH) et d'un acide carboxylique (O=C-OH) permet la formation d'un ester, avec élimination d'une molécule d'eau.
- **Réactions de réduction** : les acides carboxyliques sont réduits sélectivement en leur alcool correspondant, par addition d'atomes d'hydrogène sur le carbone portant le groupe fonctionnel.
- **Transformations en cétones** : dans certaines conditions, le groupe HO- présent sur l'acide carboxylique peut être remplacé par une chaîne d'atomes de carbone; le composé résultant contient ainsi la fonction cétone (C=O).

CARBONE ET OXYGENE : LES ESTERS

Les esters sont aux acides carboxyliques ce que les éthers sont aux alcools. En effet, un éther est un alcool dont l'hydrogène du groupe fonctionnel HO- a été remplacé par une chaîne organique. Par analogie, **un ester est un acide carboxylique dont l'hydrogène du groupe fonctionnel HO-C=O est remplacé par une chaîne organique**, souvent symbolisée par la lettre R.



Les esters possèdent des points d'ébullition élevés et sont responsables de l'arôme et du parfum de nombreux produits naturels (fruits, fleurs) et synthétiques (arômes et parfums artificiels). Les esters de grande taille sont les constituants majeurs des huiles, graisses et cires (cire d'abeilles, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{30}\text{H}_{62}$). Les glycérides sont des esters (huiles, graisses) formés par combinaison de 3 acides carboxyliques de grande taille avec de la glycérine, ou glycérol (courte chaîne de 3 atomes de carbone, sur chacun desquels un groupe fonctionnel HO- est fixé; c'est un triol) : les 3 acides carboxyliques peuvent être différents, donnant lieu à une multitude de glycérides.

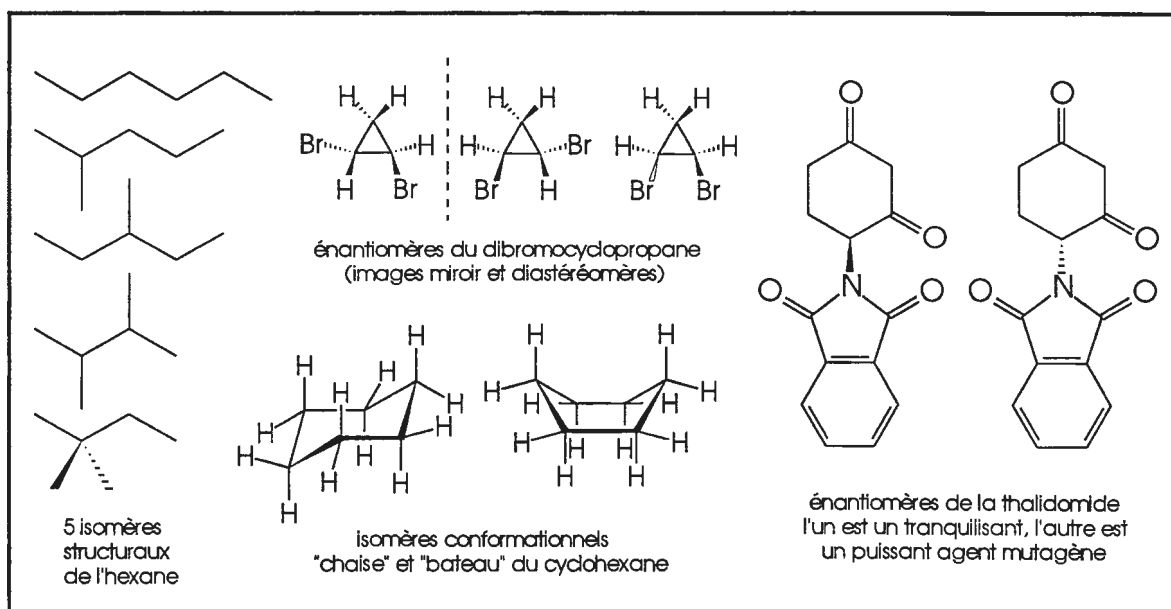
Les réactions typiques des esters sont les suivantes :

- **Réactions d'hydrolyse** : il s'agit ici de la réaction inverse de l'estérification; les produits formés par l'hydrolyse (réaction de l'eau) d'un ester sont l'acide carboxylique et l'alcool correspondant; l'hydrolyse d'une graisse produit la glycérine (triol) et 3 acides carboxyliques.
- **Réactions de saponification** : cette réaction est l'une des plus anciennes de la chimie organique, utilisée pour la préparation de savons. Elle consiste en l'attaque d'une base concentrée sur le groupe fonctionnel ester. Globalement, les produits de la saponification sont l'alcool et l'acide carboxylique correspondant; le milieu basique favorise la déprotonation de l'acide carboxylique (formation de l'ion carboxylate -COO^-). La saponification d'une graisse produit la glycérine et 3 "savons" (voir le module 1).
- **Réactions de réduction** : la réduction d'un ester conduit à la formation de 2 alcools. Comme pour les acides carboxyliques, le groupe ester est réduit par fixation d'atomes d'hydrogène, avec scission en 2 alcools.

QUELQUES NOTIONS D'ISOMERISME

Il a été mentionné précédemment que les alcanes sont susceptibles d'exister, pour la même formule brute, selon différents isomères structuraux. Toute une palette d'isomérismes différents est en effet envisageable :

- **Isomères structuraux** : l'ordre d'arrangement des atomes diffère d'une molécule à l'autre, mais la formule brute est identique (on peut par exemple construire 5 isomères structuraux à partir de l'hexane C_6H_{14}).
- **Isomères conformationnels** : une molécule peut prendre plusieurs formes dans l'espace, sans modifier les liaisons entre les atomes (conformations "chaise" et "bateau" du cyclohexane).
- **Stéréoisomères** : la formule brute et l'ordre des liaisons entre atomes sont identiques d'une molécule à l'autre, mais leur arrangement dans l'espace diffère.



Comme l'indique la figure précédente avec les différents isomères du dibromocyclopropane (cycle de 3 atomes de carbone, avec 2 atomes de brome), deux types de stéréoisomères existent : **les énantiomères et les diastéréomères**.

Deux **énantiomères** possèdent la même formule brute et le même ordre d'arrangement des atomes, mais ceux-ci sont positionnés dans l'espace de telle manière que chaque molécule soit l'image miroir de l'autre, comme le sont les mains gauche et droite. Deux **diastéréomères** ont également la même formule brute et le même ordre d'arrangement des atomes, mais leur position dans l'espace ne permet pas de trouver d'image miroir entre les deux molécules.

2.5 COROLLAIRE

Quelques-unes des caractéristiques principales des composés organiques formés d'atomes de C, H et O sont résumées ci-dessous :

- L'atome de carbone forme 4 liaisons avec d'autres atomes; il crée des liaisons simples, doubles ou triples.
- L'atome d'hydrogène forme 1 liaison avec d'autres atomes. L'atome d'oxygène forme 2 liaisons simples ou 1 liaison double avec d'autres atomes.
- Les alcanes (C et H, liaisons C-C simples) sont peu réactifs (oxydation en CO_2 et H_2O lors de leur combustion).
- Les alcènes (liaisons C=C doubles) et alcynes (liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ triples) sont réductibles (fixation d'hydrogène; perte de double et triple liaison).
- Les alcènes et alcynes sont oxydables (fixation d'oxygène). Les produits formés sont les alcools, les aldéhydes ou cétones, les acides carboxyliques.
- Certains alcools (groupe fonctionnel C-OH) sont oxydables en aldéhydes ou cétones et en acides carboxyliques.
- Certains alcools sont réductibles en alcènes par déshydratation (perte d'eau).
- Les alcools forment des éthers par combinaison avec d'autres alcools.
- Les alcools et acides carboxyliques se combinent pour former des esters.
- Les aldéhydes (H-C=O) et cétones (C=O) peuvent former des diols (2 fonctions alcool sur le même carbone) par hydrolyse avec l'eau et des éthers alcools (HO-C-O-C) par solvolysse avec des alcools.
- Les aldéhydes et cétones sont réductibles en leur alcool correspondant (fixation d'atomes d'hydrogène sur le carbone et l'oxygène du groupe C=O).
- Les aldéhydes et cétones sont oxydables en acides carboxyliques, voire en dicétones (2 groupes C=O voisins) ou en esters.
- Les acides carboxyliques (HO-C=O) sont réductibles en leur alcool correspondant.
- Les esters (C-O-C=O) forment l'acide carboxylique et l'alcool correspondant par hydrolyse, ainsi que l'acide déprotoné et l'alcool par basification.
- Les esters sont réductibles en leurs alcools correspondants, par rupture de la molécule sur le groupe fonctionnel.

La possibilité de lier le carbone à de nombreux autres atomes et de former 4 liaisons permet d'envisager la synthèse de composés pour lesquels seules l'imagination de l'homme et les difficultés techniques peuvent encore trouver des limitations.

3. EXPERIENCES ILLUSTRANT LES PROPRIETES DES COMPOSES DU CARBONE

3.1 RESPIRATION, DIOXYDE DE CARBONE ET COMBUSTION CATALYSEE DE LA MATIERE ORGANIQUE

TEMPS REQUIS

Environ 45 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Mettre en évidence la production de dioxyde de carbone, CO_2 , lors de la respiration et les réactions d'oxydation-réduction, acide-base et de précipitation-dissolution impliquant le gaz carbonique. Produire du CO_2 par oxydation catalysée d'un composé organique.

MATERIEL DE TRAVAIL

3 grandes éprouvettes, 1 bécher 100ml, 1 mortier avec pilon, 1 cylindre gradué 50ml, 1 petit entonnoir, 1 bec Bunsen, pipettes Pasteur, 1 seringue, papier filtre, 1 bouchon en caoutchouc à 2 trous, 1 tuyau en caoutchouc, 1 petit raccord en caoutchouc.

REACTIFS

Oxyde de calcium (CaO), phénolphaléine ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$) 0.1%, tartrate de sodium et potassium ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.25M, peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée, H_2O_2) 6%, chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

MANIPULATIONS

(1) Broyer finement quelques morceaux d'oxyde de calcium dans un mortier. Introduire la poudre résultante dans un bécher; ajouter environ 50ml d'eau et agiter. Si la solution reste limpide, elle ne contient pas suffisamment d'oxyde de calcium.

(2) Filtrer la solution trouble sur un entonnoir muni de 2 papiers filtre et récupérer le filtrat limpide dans 2 grandes éprouvettes (environ 2x25ml). Ajouter quelques gouttes de solution de phénolphaléine dans chaque éprouvette et agiter pour homogénéiser.

EXPLICATIONS

(1) Dans l'eau, l'oxyde de calcium s'hydrolyse pour former l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (voir le module 2); ce composé basique est peu soluble et trouble la solution.

(2) Cette séparation permet d'éliminer le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ précipité et de ne récupérer que la solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Cette solution est basique, comme l'indique la coloration rose de l'indicateur acide-base.

(3) Expirer l'air contenu dans les poumons en soufflant dans une pipette Pasteur plongée dans l'une des éprouvettes contenant la solution limpide.

Procéder à cette opération durant 5-10 minutes; observer l'aspect et la coloration de la solution.

(3) Lorsque de l'air est aspiré dans les poumons, l'oxygène O_2 transféré dans le sang permet l'oxydation des sucres et leur transformation en dioxyde de carbone avec dégagement d'énergie. Lorsque l'air est expiré dans la solution, le CO_2 gazeux se dissout dans l'eau pour former de l'acide carbonique H_2CO_3 par hydrolyse; la solution basique de $Ca(OH)_2$ est lentement décolorée par neutralisation acide-base entre H_2CO_3 et $Ca(OH)_2$. La solution se trouble rapidement, car l'acide carbonique se combine à l'hydroxyde de calcium pour former du carbonate de calcium $CaCO_3$, faiblement soluble, qui précipite. Au fur et à mesure que l'air est expiré, la solution s'acidifie (formation de H_2CO_3) et le précipité disparaît par formation d'hydrogénocarbonate de calcium $Ca(HCO_3)_2$, soluble dans l'eau.

L'opération de respiration, combustion de la matière organique et transformation de l'énergie chimique en énergie thermique, est la réaction inverse de la photosynthèse, production de matière organique et transformation de l'énergie solaire en énergie chimique.

(4) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

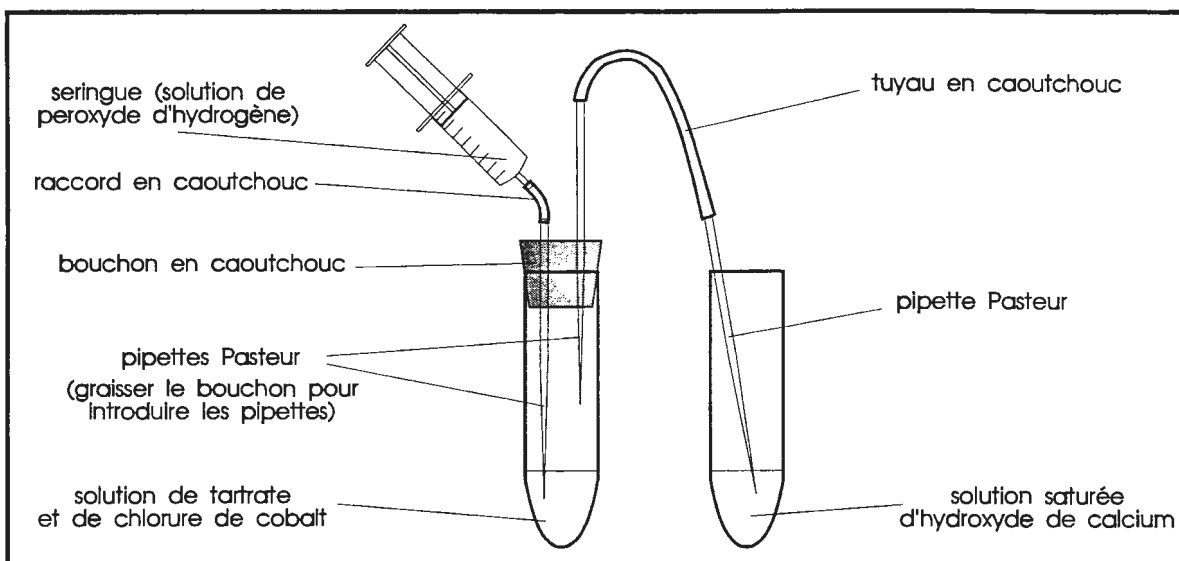
Introduire 20ml de solution de tartrate dans une grande éprouvette et chauffer sans ébullition sur bec Bunsen.

Ajouter 1 spatule de chlorure de cobalt et agiter pour homogénéiser. Boucher l'éprouvette avec un bouchon en caoutchouc à 2 trous et la connecter à l'éprouvette de solution limpide saturée en $Ca(OH)_2$ préparée au point 2, selon la figure ci-après (appliquer de la graisse ou du détergent sur les pipettes avant de les introduire dans le bouchon).

Aspirer 10ml de solution de peroxyde d'hydrogène dans une seringue. Introduire cette seringue dans le bouchon (porter des gants, éviter les projections de peroxyde d'hydrogène; connecter la seringue à la pipette Pasteur au moyen du petit raccord en caoutchouc) et injecter lentement la solution dans l'éprouvette.

Agiter et observer; la réaction démarre avec retard, puis s'accélère, provoquant un fort échauffement.

(4) Le tartrate ne peut pas être directement oxydé par l'eau oxygénée (H_2O_2), même lorsque la solution est chauffée. Cependant, le cobalt (Co^{+2} , rose en solution), lorsqu'il est complexé par le tartrate, favorise la réaction; il se forme un complexe vert durant la réaction de transfert d'électrons du tartrate vers l'eau oxygénée. Le tartrate s'oxyde en oxalate ($^{2-}OOC-COO^-$), puis en dioxyde de carbone qui s'échappe sous forme de bulles, tandis que l'eau oxygénée se réduit en oxygène gazeux (formation de bulles). Lorsque le complexe vert de tartrate de cobalt est oxydé, le cobalt est largué en solution et colore à nouveau celle-ci en rose; le Co^{+2} est un catalyseur, car il se retrouve non modifié à l'issue de la réaction. Le dioxyde de carbone gazeux s'échappe vers l'éprouvette contenant la solution saturée de $Ca(OH)_2$ pour réagir comme au point (3) : décoloration de l'indicateur par acidification, précipitation de $CaCO_3$, dissociation acide de ce dernier et formation de $Ca(HCO_3)_2$ soluble.



3.2 ESTERIFICATION, POLYMERISATION ET INCLUSION EN RESINE

TEMPS REQUIS

Environ 20 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Inclure des objets en résine par réactions d'estérification et de polymérisation.

MATERIEL DE TRAVAIL

1 bécher sec 100ml, 1 cylindre gradué 10ml, 1 baguette de verre, petits godets en aluminium, pièces de 5ct, trombones.

REACTIFS

Anhydride phthalique ($C_6H_4O_3$), acétate de sodium (CH_3COONa), glycérine ($C_3H_8O_3$).

MANIPULATIONS

(1) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Introduire 10g d'anhydride phthalique (15-16 spatules pleines) dans un petit bécher; ajouter 0.5g d'acétate de sodium (1 spatule pleine); ajouter 4ml de glycérine. Mélanger les substances avec une baguette de verre. Sous chapelle, chauffer le bécher sur bec Bunsen en agitant jusqu'à dissolution des solides (moins de 1 minute).

Continuer de chauffer **modérément** durant 5-10 minutes; l'**apparition de fumée indique la dégradation de la mixture, qui doit être évitée en retirant le bécher du bec Bunsen.**

EXPLICATIONS

(1) L'anhydride phthalique contient un groupe anhydride ($-CO-O-CO-$) provenant de la combinaison de 2 groupes carboxyliques ($-CO-OH$), avec élimination d'une molécule d'eau. Le groupe anhydride réagit avec la glycérine, qui possède 3 groupes alcool $-COH$, pour former un ester $O=C-O-C$ et de l'eau. L'estérification a lieu à chaud pour dissoudre les composés solides et pour éliminer l'eau par ébullition. Comme la glycérine possède 3 groupes alcool et l'anhydride possède 2 groupes carboxyle, ces composés réagissent en chaîne avec les composés voisins; cette réaction d'estérifi-

(2) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Verser la solution chaude et fluide dans un godet en aluminium, pour le remplir à moitié et laisser la résine se figer (environ 1 minute); pendant ce temps, continuer de chauffer modérément le bécher.

Placer précautionneusement une pièce de 5cts ou un trombone à la surface du godet et la recouvrir rapidement du reste de solution encore chaude (le bécher est irrécupérable). Après refroidissement, détacher le godet du bloc de résine durcie.

cation/polymérisation produit la résine Glyptal[®], fluide à chaud.

(2) Le polymère de résine Glyptal[®], formé d'un grand réseau d'esters, durcit rapidement lorsque la température diminue (résine thermoplastique). Cette résine est largement utilisée dans l'industrie des pigments et peintures afin d'augmenter les propriétés d'adhésion des peintures synthétiques.

3.3 OXYDATION DES FONCTIONS ALCOOL ET DOUBLES LIAISONS

TEMPS REQUIS

Environ 15 minutes .

BUTS DE L'EXPERIENCE

Mettre en évidence le pouvoir oxydant du permanganate sur quelques composés organiques de structure similaire.

MATERIEL DE TRAVAIL

4 grandes éprouvettes, 1 cylindre gradué 10ml, pipettes Pasteur, 1 bec Bunsen.

REACTIFS

Cyclohexane (C₆H₁₂), cyclohexène (C₆H₁₀), cyclohexanol (C₆H₁₂O), 1,2-cyclohexanediol (C₆H₁₂O₂), permanganate de potassium (KMnO₄) 0.01M.

MANIPULATIONS

(1) Introduire 10ml de cyclohexane dans une éprouvette. Ajouter 10ml d'eau à cette phase organique.

Ajouter 1 pipette pleine de solution de permanganate, agiter et observer.

EXPLICATIONS

(1) Le cyclohexane est un composé organique cyclique constitué exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène; toutes les liaisons C-C sont simples. Le permanganate ne réagit pas avec ce composé particulièrement inerte. La solution aqueuse, pour laquelle le permanganate a plus d'affinité, se colore par conséquent en violet.

(2) Répéter l'opération ci-dessus avec le cyclohexène à la place du cyclohexane.

(3) Introduire 10ml de cyclohexanol dans une éprouvette (s'il est entièrement solidifié, le chauffer légèrement au bain-marie pour le faire fondre). Ajouter 10ml d'eau, agiter et observer.
Ajouter 1 pipette pleine de solution de permanganate, agiter et observer.

(4) Introduire 1 grosse spatule de 1,2-cyclohexanediol dans une éprouvette; ajouter 20ml d'eau et chauffer sur bec Bunsen pour dissoudre le composé organique.
Ajouter 1 pipette pleine de solution de permanganate, agiter et observer.

(2) Le cyclohexène possède une double liaison C=C particulièrement réactive, car la molécule est plus tendue que son homologue cyclohexane. Le permanganate oxyde le cyclohexène pour former le 1,2-cyclohexanediol, puis le 1,6-hexanedial et enfin l'acide 1,6-hexanedioïque. Le permanganate (Mn^{+7}) est réduit en Mn^{+4} qui colore la solution en brun.

(3) Le cyclohexanol porte un groupe fonctionnel alcool (-COH) qui est facilement oxydable par le permanganate. Le composé formé est la cyclohexanone (groupe C=O). Le permanganate se réduit en Mn^{+4} , qui colore la phase aqueuse en brun.

(4) Les 2 groupes alcool adjacents du 1,2-cyclohexanediol ne sont pas inertes vis-à-vis du permanganate, qui est un oxydant puissant. Le permanganate clive la liaison entre les 2 carbones portant ces groupes et les oxyde en aldéhydes (HC=O). Le composé formé est le 1,6-hexanedial, qui n'est plus cyclique. Ces groupes aldéhyde sont encore suffisamment réactifs vis-à-vis du permanganate, qui les oxyde en groupes carboxyle (COOH). Le composé formé est l'acide 1,6-hexanedioïque. A ce stade, le composé est totalement oxydé et la réaction cesse. Lors de ces oxydations successives, l'oxydant permanganate (Mn^{+7}) est réduit en Mn^{+4} , qui colore la solution en brun.

Quelques observations importantes peuvent être tirées de cette série de manipulations. D'une part, les composés organiques ne comportant que du carbone et de l'hydrogène ne sont oxydés par le permanganate que lorsque des liaisons C=C doubles existent; ces liaisons sont en effet suffisamment réactives. D'autre part, les composés organiques portant des groupes fonctionnels alcool sont également oxydables, sous certaines conditions (voir à cet effet l'expérience optionnelle 8.10). De plus, les dérivés du cyclohexane ne sont pas identiquement miscibles à l'eau : le cyclohexane et le cyclohexène sont apolaires et forment chacun 2 phases avec l'eau; le cyclohexanol est plus polaire, grâce à son groupe alcool, mais pas suffisamment pour être totalement miscible à l'eau : lorsque l'éprouvette est agitée, on observe la formation d'une émulsion eau/cyclohexanol, qui ne se détruit que lentement pour former 2 phases. En revanche, le 1,2-cyclohexanediol est suffisamment polaire, grâce à ses 2 groupes alcool, pour être soluble dans l'eau.

4. LE CARBONE ET L'HOMME

Ce chapitre présente quelques phénomènes, transformations, composés, cycles particulièrement marquant dans l'histoire de l'homme et de sa planète; les sujets suivants y sont traités :

- L'origine de la vie sur terre.
- Les molécules organiques des êtres vivants.
- Le stockage naturel et l'utilisation de l'énergie du soleil.
- Quelques classes de composés synthétisés par l'homme.

4.1 ORIGINE DE LA VIE SUR TERRE

La biosphère est définie comme la sphère de quelques kilomètres d'épaisseur en surface de la terre, dans laquelle se déroule le phénomène de la vie; la biosphère inclut donc les éléments gazeux (atmosphère proche; troposphère), liquides (eaux océaniques et douces) et solides (croûte terrestre). La vie sur terre a été rendue possible par la succession d'événements et de transformations de complexité croissante, dont le scénario le plus plausible est décrit ci-dessous.

L'ATMOSPHERE PRIMITIVE

Il est actuellement bien établi que l'atmosphère qui régnait sur notre planète durant l'ère chimique, il y a environ 4.5 milliards d'années, soit peu de temps après la naissance de la terre, $\sim 4.7\text{-}5 \cdot 10^9$ ans, était réductrice. **Les gaz présents étaient le méthane (CH_4), l'ammoniac (NH_3), l'hydrogène (H_2), l'eau (H_2O), l'acide sulfhydrique (H_2S), l'acide phosphydrique (H_3P), le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO_2).** Ces composés sont relativement inaltérables sans intervention extérieure brutale.

L'atmosphère terrestre était alors soumise à des **rayonnements cosmiques** de haute énergie (rayons γ , X, ultra-violet) et à des **décharges électriques** intenses. Ces contraintes extérieures puissantes ont induit, durant quelques centaines de millions d'années, de nombreuses **réactions chimiques entre les différents gaz réducteurs**, qui ont conduit à la formation d'acides aminés, de sucres, puis d'ARN (voir le paragraphe 4.2). La présence de ces composés organiques primitifs, représentatifs de l'ère pré-biologique, est la condition préalable à l'apparition d'organismes vivants.

PREMIERES SYNTHES PRE-BIOLOGIQUES

Cette hypothèse a été émise dès les années 20, puis démontrée entre 1950 et 1970 par de nombreux chercheurs :

- Oparine (1924) et Haldane (1927) ont postulé que la vie résultait de combinaisons pré-organiques des éléments C, H, O, N, qui étaient présents dans l'atmosphère primitive et que les produits de ces combinaisons s'étaient accumulés dans les océans, jusqu'à ce que les conditions de température et de concentration favorisent l'éclosion des premiers organismes vivants à partir de ce bouillon de culture.

- Dès 1950, Calvin, Urey et Miller ont tenté, avec succès, de reproduire en laboratoire l'atmosphère primitive de gaz réducteurs et les contraintes extérieures par des bombardement de particules produites dans les accélérateurs et par des décharges électriques puissantes. **Parmi les produits de réaction furent identifiés des acides aminés et des sucres**, ainsi que de nombreux autres composés organiques. Les acides aminés synthétisés de la sorte sont la glycine, l'alanine, l'acide aspartique, ainsi que l'acide aminobutyrique (les 3 premiers sont des acides aminés essentiels). Par la suite, 14 acides aminés parmi les 20 présents dans les protéines ont été fabriqués dans des conditions semblables.
- De 1960 à 1971, plusieurs groupes de recherche ont également réussi à **produire les bases puriques et pyrimidiques** qui appartiennent aux **briques de base de la fabrication du matériel génétique** (ADN, ARN), avec des rendements proches de 0.01%. Les milieux réactifs nécessaires pour ces synthèses contenaient, entre autres, des substances déjà produites lors des expériences de Miller, comme l'acide cyanhydrique HCN et le cyanure d'ammonium NH₄CN.
- **Les sucres (ribose et désoxyribose) entrant dans la fabrication du matériel génétique ont également été produits** dans ces conditions pré-biologiques par condensation du formaldéhyde H₂C=O, également obtenu lors des expériences de Miller.
- En 1967, Kornberg parvint à la **synthèse de matériel génétique viral**, dans des conditions de laboratoire semblables à celles qui prévalent dans les virus.

APPARITION DES PREMIERS ORGANISMES VIVANTS ET DIVERSIFICATION

Les premiers organismes vivants unicellulaires sont apparus il y a 4 milliards d'années, après que les conditions pré-biologiques aient permis la synthèse des premières molécules organiques simples et des premiers polymères biologiques plus élaborés. Comme le prédisaient Oparine et Haldane, toutes les conditions étaient alors réunies pour que la vie commence à balbutier : **apparition des premiers organismes protocellulaires (unicellulaires) et des cellules végétales riches en chlorophylle.**

Ce n'est que $1-1.5 \cdot 10^9$ ans plus tard que les **premiers organismes multicellulaires (ancêtres du phytoplancton et du zooplancton actuels)** ont été recensés. Les signatures géologiques, traces évidentes des conditions passées, indiquent que la terre était abondamment recouverte d'une enveloppe végétale il y a environ 1.5 milliards d'années.

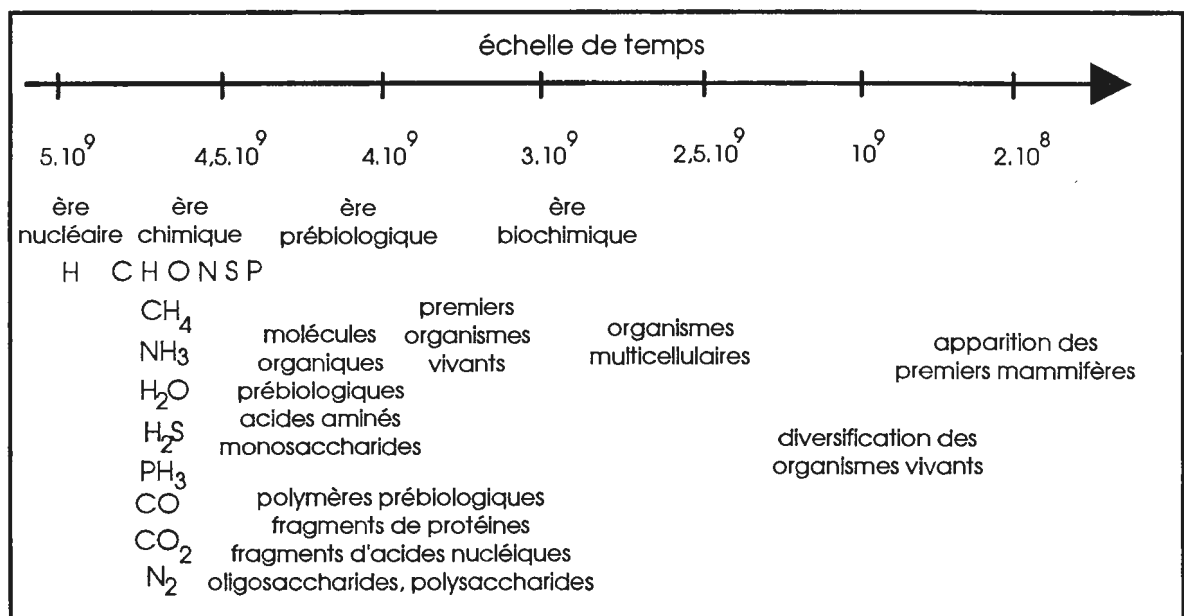
Il fallut encore attendre que la terre fête son 4 milliardième anniversaire pour que **les organismes vivants se diversifient**. A partir de cette période, l'évolution des souches vivantes s'accéléra fortement, puisque **les mammifères primitifs sont vieux de 200 millions d'années** et que **l'homme s'est séparé des grands primates il y a peut-être 1 à 5 millions d'années.**

Durant cette longue période d'évolution continue, l'atmosphère primitive a été profondément transformée. L'air que nous respirons ne contient plus que des traces négligeables des composés réducteurs initialement présents et **notre atmosphère est aujourd'hui oxydante** : l'oxygène O₂ constitue 20% du volume de l'air. La modification des constituants de l'atmosphère terrestre a été causée par les nombreuses réactions entre gaz réducteurs et rayonnements cosmiques, mais également grâce à l'apparition des organismes riches en

chlorophylle, capables de synthétiser l'oxygène à partir du dioxyde de carbone.

En conclusion, il apparaît que **la vie sur terre a été rendue possible grâce à la synthèse des briques biochimiques que sont les acides aminés, sucres, bases puriques et pyrimidiques, à partir d'une atmosphère réductrice soumise à des contraintes cosmiques intenses. Ces briques ont pu s'assembler pour former les premières cellules vivantes, qui se sont développées, diversifiées, spécialisées, tandis que l'atmosphère terrestre devenait oxydante.**

Il n'est plus envisageable aujourd'hui de recréer la vie sur terre, car les conditions originelles ne sont plus remplies. L'apparition d'oxygène a permis la formation d'ozone O_3 , dans l'atmosphère, qui contribue à la coloration du ciel en bleu et filtre les rayonnements ultra-violet de grande énergie, néfastes à l'homme, qui furent les promoteurs des premières molécules organiques.



4.2 LES MOLECULES ORGANIQUES DES ETRES VIVANTS

Plusieurs milliards d'années ont été nécessaires, de l'élaboration des macromolécules biochimiques complexes à la maîtrise des conditions de vie par les organismes supérieurs. Pour comprendre les fondements des végétaux et animaux, il est utile de décrire les différentes classes de molécules organiques qui interviennent dans le métabolisme.

PRODUCTEURS, CONSOMMATEURS, DECOMPOSEURS ET CHAINE TROPHIQUE

Pour que le phénomène de vie se déroule convenablement dans la biosphère terrestre, l'équilibre (le métabolisme) de naissance, croissance et mort de la biomasse (ensemble des végétaux et organismes vivants) doit être entretenu par 2 sources distinctes :

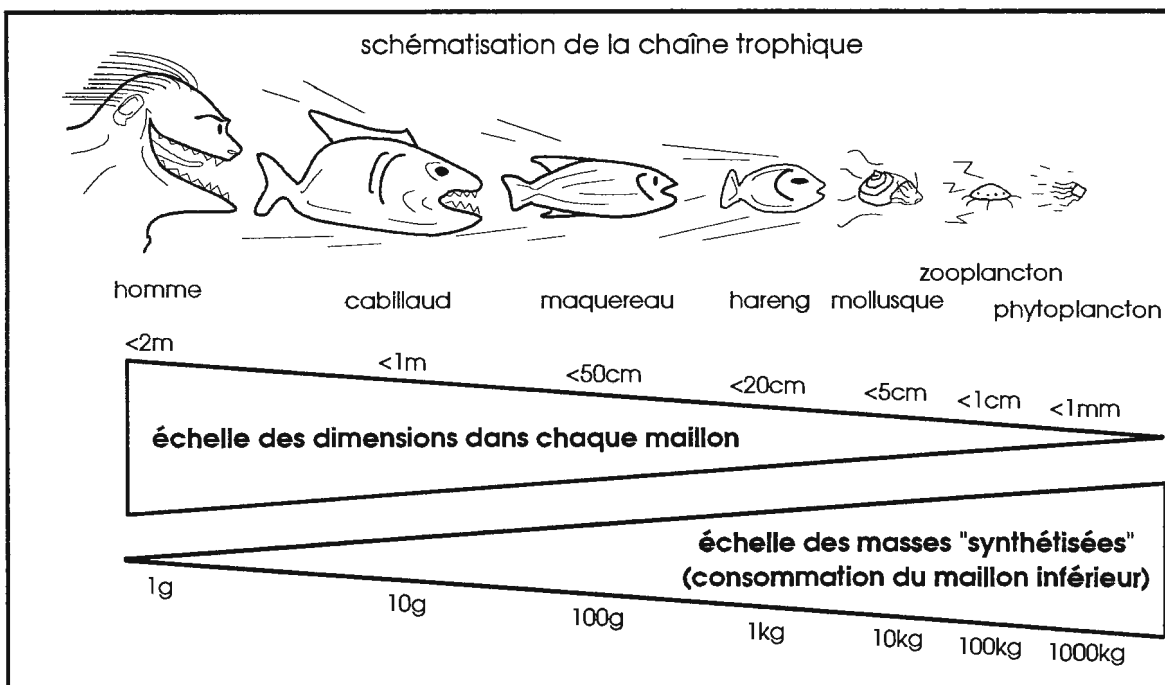
- **Energie** : la biomasse a besoin d'énergie pour se développer; cette énergie est une denrée étrangère à la planète, puisqu'elle nous parvient des radiations solaires. Celles-ci, partiellement filtrées par les couches de la haute atmosphère, ne sont cependant pas directement assimilables par l'homme.
- **Matière** : les matériaux organiques et inorganiques qui constituent tout végétal ou être vivant sont puisés dans les stocks de matières premières existant

dans la biosphère. Certaines de ces matières premières, maillons indispensables de la vie, ont subi des transformations durant des milliards d'années.

Tout écosystème (sous-ensemble distinct dans la biosphère) est en équilibre autorégulateur, puisant dans les ressources disponibles de matière et d'énergie pour se développer et produisant d'autres matières, transportées d'un maillon à l'autre, c'est-à-dire d'un écosystème à l'autre, puis recyclées dans les stocks de la biosphère.

Cependant, alors que le cycle de l'énergie est ouvert, celui des matières de base est un cycle fermé (c'est-à-dire ne possédant pas de source d'apports extérieure à la planète), tandis que l'homme intervient dans les équilibres subtils qui régissent les rapports entre écosystèmes, en exploitant abondamment les stocks de ressources naturelles en tous genres.

Les transferts d'énergie et de matière entre les différents écosystèmes sont assurés par différents maillons de la chaîne trophique (chaîne alimentaire) :



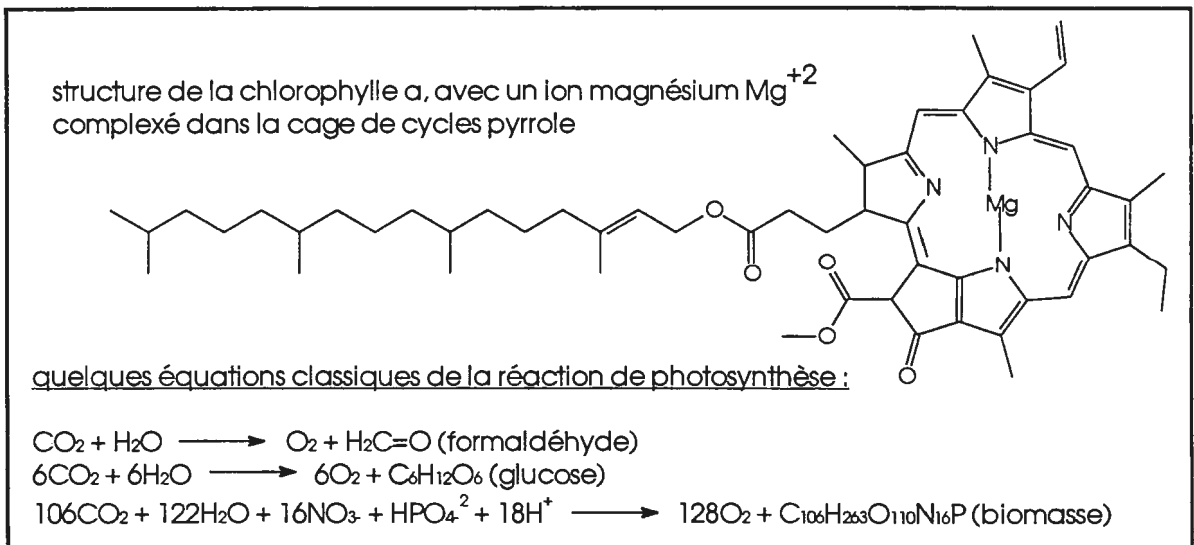
- **Producteurs** : les végétaux terrestres (plantes supérieures) et aquatiques (phytoplancton; algues) ont la capacité de synthétiser eux-même l'énergie et la matière dont ils ont besoin pour se développer. Cette production est accomplie durant la **photosynthèse** (voir plus loin). Celle-ci est assurée à partir de l'énergie lumineuse du soleil et de matières de base minérales simples, dioxyde de carbone, eau, nitrates, phosphates.
- **Consommateurs** : les microorganismes et animaux supérieurs, y compris l'homme, n'ont pas la possibilité de produire directement les molécules organiques dont ils sont constitués. Les petits consommateurs (zooplancton) sont ainsi obligés, pour se développer, de se nourrir de producteurs, avant d'être consommés par les consommateurs de plus grande taille et ainsi de suite jusqu'à l'homme.
- **Décomposeurs** : les bactéries aquatiques et du sol sont des consommateurs spécialisés, qui dégradent la matière organique végétale et animale com-

plexe et la transforment en substances minérales, au cours de la **respiration**. Celle-ci est, partiellement, la transformation inverse à la photosynthèse, où dioxyde de carbone, eau, nitrates et phosphates sont restitués aux stocks de la biosphère (oxydation des déchets organiques et recyclage).

Par conséquent, **la chaîne trophique représente l'ensemble des flux de matières nutritives et d'énergie, du maillon élémentaire (producteurs) au maillon le plus évolué (homme), puis aux décomposeurs**. La figure qui précède indique une estimation des flux de matière dans une chaîne trophique marine. On constate que, pour "synthétiser" 1g (10^{-3} kg) d'homme, il est nécessaire de "consommer" 1t (10^3 kg, c'est-à-dire 1 million de fois plus) de phytoplancton (algues microscopiques). La masse de phytoplancton dans les océans représente près de 1/10000 de la masse totale des océans, c'est-à-dire une couche de 250m d'épaisseur recouvrant la superficie de la France !

CELLULES VEGETALES

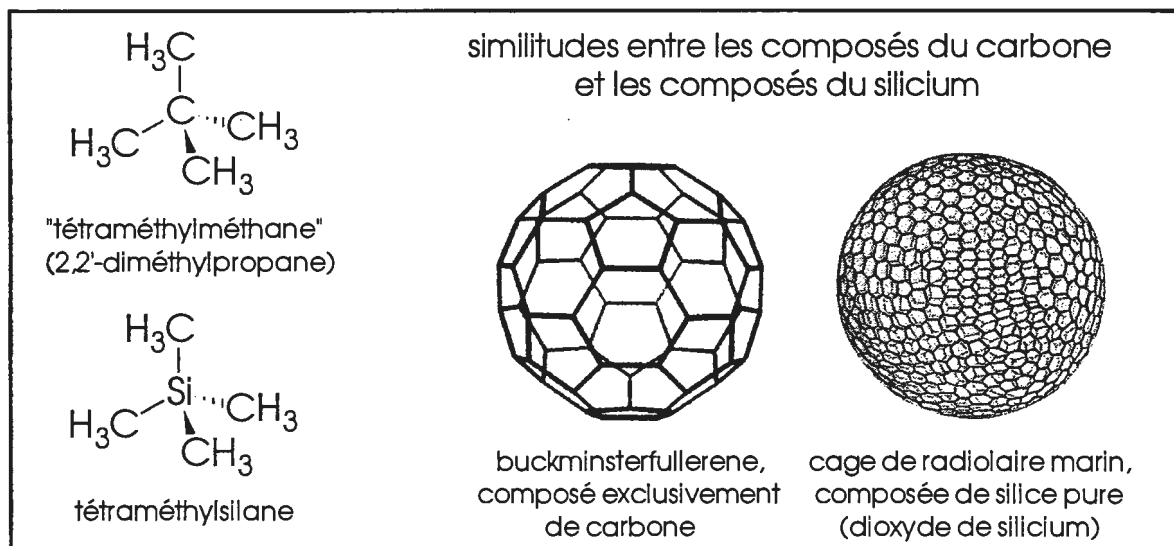
Les végétaux synthétisent la matière dont ils sont constitués selon le processus de photosynthèse, grâce à la chlorophylle, présente dans les cellules végétales. **La chlorophylle est un pigment vert, qui catalyse la conversion de l'eau et du dioxyde de carbone (CO_2), présent dans l'atmosphère ou dissous dans les eaux, en oxygène O_2 et glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$** . La couleur verte de la chlorophylle indique que ce composé absorbe les composantes bleue et rouge de la lumière visible qui nous parvient du soleil. Ces composantes de lumière, particulièrement la bleue plus énergétique que la rouge, fournissent l'énergie nécessaire pour la conversion par oxydation-réduction photochimique.



Les différentes formes de chlorophylle possèdent toutes un centre chromophore capable de capter la lumière, formé de 4 cycles pyrrole entourant un ion Mg^{+2} . Le processus complet de la photosynthèse est particulièrement complexe et n'est pas totalement compris. Il implique également des phosphates et des nitrates, ainsi que des molécules organiques complexes, transporteuses d'électrons et d'énergie, qui interviennent dans une longue chaîne de réactions de réductions et oxydations successives, à l'issue de laquelle **le dioxyde de carbone est réduit en glucose et l'eau est oxydée en oxygène**, au sein des chloroplastes végétaux (unités cellulaires contenant les fonctions chlorophylliennes). L'oxygène est cédé à l'environnement extérieur, où il sera utilisé par les consommateurs.

Du point de vue purement chimique, le rendement global de la réaction de photosynthèse est relativement élevé (~25%); cependant, le rendement photosynthétique est beaucoup plus faible (~5% en ne tenant compte que de la lumière utilisable; 0.05% en tenant compte de la totalité de la lumière solaire qui parvient au végétal). Le 90% de la photosynthèse est assuré sur terre par les algues marines microscopiques (phytoplancton), bien que 1% seulement de la surface totale des océans favorise la photosynthèse (eaux littorales; profondeurs inférieures à 20m).

Parmi le phytoplancton du littoral marin, il existe entre autres des milliers d'espèces d'**algues unicellulaires nommées diatomées** (~3000 diatomées/l en haute mer; 100 à 200 fois plus en littoral). Elles sont recouvertes d'une carapace de silice pure (SiO_2), dont l'architecture leur permet de ne pas sédimenter; leur grande surface de contact avec l'environnement extérieur autorise un pompage efficace des éléments nutritifs (phosphates, nitrates, dioxyde de carbone); ces unicellulaires végétaux se sont par conséquent adaptés à leur environnement extérieur dans le seul but de procéder à la photosynthèse dans les meilleures conditions.



La présence de silice chez les diatomées et radiolaires (protozoaires marins) pose une question essentielle : **pourquoi la vie sur terre n'est-elle pas basée sur la chimie du silicium**, plutôt que sur la chimie du carbone ? En effet, le silicium peut, exactement comme le carbone, former 4 liaisons tétraédriques avec des atomes voisins et il a également la faculté de créer des liaisons simples, doubles, ou triples, par hybridation de ses orbitales électroniques (le silicium se trouve en-dessous du carbone dans le tableau périodique de Mendeleev, ce qui explique les similitudes de comportement). Les raisons en sont les suivantes :

- Théoriquement, le silicium peut se substituer au carbone dans les processus d'évolution de la vie terrestre.
- Cependant, le silicium était présent en quantités nettement moins importantes sur la terre primitive.
- De plus, CO et CO_2 étaient présents sous forme gazeuse (donc particulièrement réactive) dans l'atmosphère primitive, tandis que SiO_2 est un composé solide (sable; réactivité faible; voir le module "l'Eau"), donc difficilement assimilable.
- Finalement, la vie nécessite un solvant; l'eau, liquide de 0°C à 100°C , est le solvant le plus abondant sur terre (l'ammoniac, très abondant, n'est liquide

que de -78°C à -33°C), mais ne permet pas la solubilisation des composés à base de silicium, contrairement aux composés organiques.

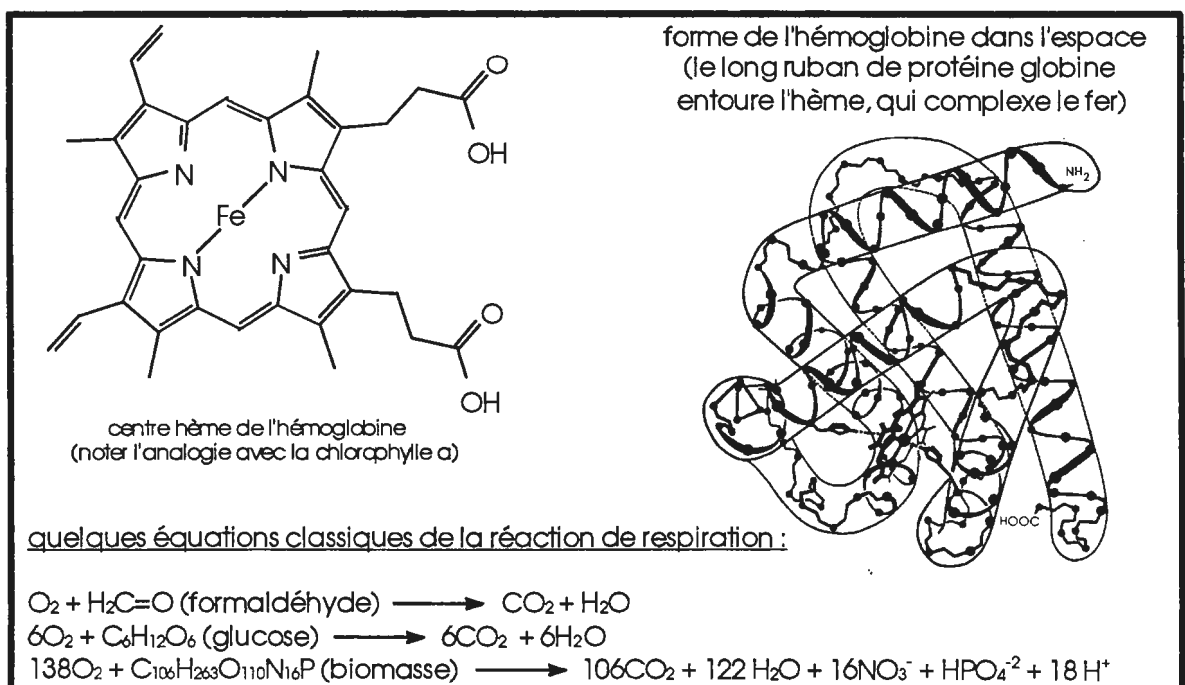
La combinaison de ces facteurs permet d'expliquer que le carbone fut le candidat de choix pour devenir le maillon indispensable à la vie, dès les origines de la terre. Il est tout de même intéressant de noter les fortes similitudes structurales qui existent entre certains radiolaires (carapace de silice) et le buckminsterfullerène (C_{60} ; voir ci-dessus).

CELLULES ANIMALES (CONSOMMATEURS, DECOMPOSEURS)

Contrairement aux producteurs, les consommateurs ne sont pas en mesure d'utiliser l'énergie solaire et le dioxyde de carbone atmosphérique pour fabriquer la matière dont ils ont besoin pour se développer, excepté certaines bactéries, dotées de la fonction photosynthétique. Les organismes vivants s'approvisionnent par conséquent en énergie et matière en consommant les substances nutritives produites dans les écosystèmes placés plus bas dans la chaîne trophique.

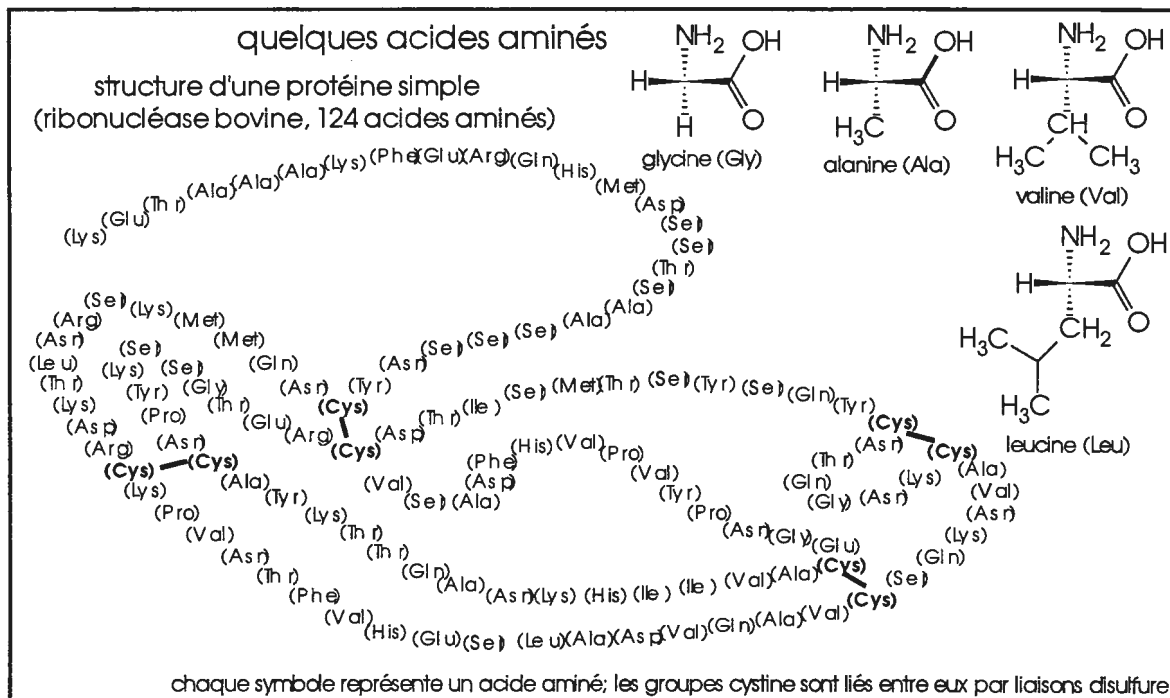
L'un des processus principaux dans les cellules animales est **la réaction de respiration, qui est, avec la réaction de digestion, la réaction inverse à la photosynthèse**. Il a été mentionné ci-dessus que la photosynthèse requiert l'énergie des radiations solaires pour avoir lieu; Inversément, **la respiration et la digestion, qui consistent à convertir le glucose et l'oxygène en eau et en dioxyde de carbone, fournissent de l'énergie à la cellule animale**.

La réaction de respiration est encore plus complexe que la photosynthèse. Elle fait intervenir **un composé dont la structure est semblable à la chlorophylle : l'hémoglobine**. L'hémoglobine est un pigment rouge, qui possède un centre formé de 4 cycles pyrrole entourant un ion Fe^{+2} (hème; voir la figure ci-dessous); une protéine latérale, la globine, est fixée sur l'hème. **L'hémoglobine agit en tant que transporteur d'oxygène O_2** , produit par les végétaux, des poumons vers les cellules, où il sera utilisé. Dans les cellules, **l'oxygène est réduit en eau et le glucose est oxydé en dioxyde de carbone**, qui peut être restitué à l'environnement extérieur.



La chaîne latérale (globine) de l'hémoglobine est une macromolécule (polymère) d'environ 9000 atomes, structurés en acides aminés. **L'assemblage ordonné d'une séquence d'acides aminés forme un peptide (assemblage court), ou une protéine (assemblage long, avec structure spatiale complexe).** Le corps humain compte des milliers de protéines différentes; **toutes les protéines sont constituées exclusivement de 20 acides aminés**, combinables en plusieurs milliards de milliards de protéines hypothétiques, bien que plus de 100 acides aminés différents aient été identifiés dans la nature. L'homme ne peut pas synthétiser 8 des 20 acides aminés nécessaires pour la synthèse de ses protéines; ceux-ci doivent par conséquent être obligatoirement présent dans la nourriture végétale et animale absorbée par l'homme. Ils sont appelés acides aminés essentiels.

Les protéines représentent l'un des 3 types de polymères organiques essentiels à la vie et aux processus cellulaires (protéines, acides nucléiques, sucres). L'ensemble des protéines constitue approximativement les 3/4 du poids sec des tissus animaux. **Certaines protéines n'ont qu'un rôle structural (peau, cheveux, fibres musculaires), d'autres agissent en tant que catalyseurs (accélérateurs) spécifiques de certaines transformations, d'autres (hormones) sont des régulateurs du métabolisme cellulaire et certaines (anticorps) participent à la protection immunologique de l'organisme.** En 1951 fut identifiée la séquence des 51 acides aminés présents dans l'insuline de boeuf, protéine sécrétée par le pancréas et dont la déficience chez l'homme conduit au diabète; sa synthèse totale fut achevée en laboratoire en 1966.



Les besoins humains en acides aminés et protéines s'élèvent à 50-100g/jour. Les sources alimentaires sont la viande, le lait, qui contient tous les acides aminés essentiels, mais en faible proportion, le fromage et les oeufs, ainsi que, de manière marginale, le pain et les céréales, les fruits et les légumes. La fabrication de protéines est extrêmement faible chez les organismes supérieurs : un boeuf de 500kg produit journalièrement 500g de protéines, tandis que le soja, à masse équivalente, en produit 35kg; la palme revient à une levure, le champignon unicellulaire *torulopsis*, comestible, dont 500kg peuvent produire jusqu'à 50 tonnes de protéines par jour.

Les acides aminés, et donc les protéines, contiennent de l'azote en grande proportion, environ 15%. Contrairement aux consommateurs, **les producteurs peuvent incorporer l'azote dans les acides aminés, à partir des nitrates présents dans les sols et les eaux**; ce mécanisme d'incorporation permet la conversion d'azote inorganique (nitrates) en azote organique (acides aminés). Certains acides aminés contiennent aussi du soufre, incorporé par les producteurs à partir de sulfates inorganiques, qui permet la création de ponts dans l'architecture complexe des protéines. L'insuline et les protéines présentes dans les cheveux contiennent ces ponts : le but d'une permanente est effectivement de casser chimiquement les ponts, puis de les reformer de manière esthétiquement contrôlée.

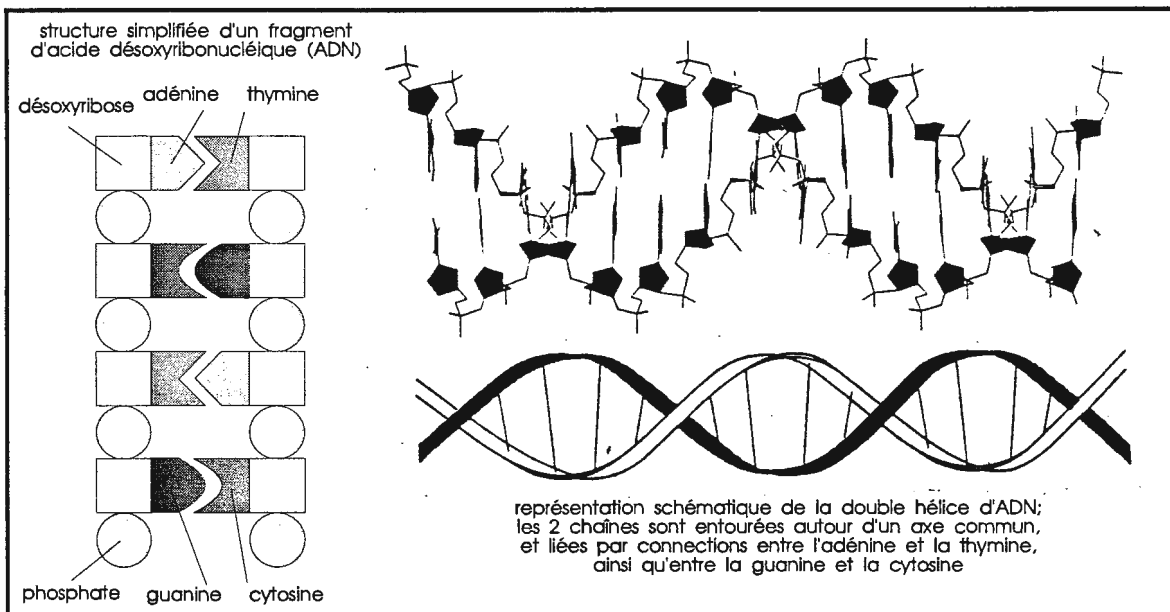
Dans le corps humain, **les protéines étrangères sont fractionnées en acides aminés lors de la digestion**, la réaction inverse de la réaction de condensation des acides aminés en protéines. **Ces acides aminés sont métabolisés et incorporés dans les protéines produites au sein des cellules**. Par conséquent, ce que vous mangez devient vous, puisque les assemblages étrangers, protéines animales et végétales, sont fragmentés et reconstruits en nouveaux assemblages, les protéines humaines.

Cependant, le fractionnement des aliments en substances de base plus petites n'est possible que par l'intermédiaire d'autres polypeptides complexes : les enzymes. **Les enzymes sont des protéines qui accélèrent sélectivement toutes les réactions prenant place dans les cellules**. Chaque cellule vivante comporte des milliers d'enzymes, affectés spécifiquement à une tâche. En absence de pepsine, enzyme présent dans le suc gastrique des mammifères, les protéines ne peuvent pas être dégradées, même dans des conditions particulièrement agressives (~100°C, acide chlorhydrique concentré).

Les mécanismes de respiration et de digestion sont intimement couplés chez les consommateurs. En effet, l'oxygène respiré, et transporté vers les cellules par l'hémoglobine, est réduit en eau (respiration), tandis que le glucose absorbé est oxydé en dioxyde de carbone (digestion). Ces 2 séries de réactions ont lieu en parallèle et dégagent de l'énergie utilisable par le métabolisme.

Dans les cellules, la fabrication des protéines à partir d'acides aminés est contrôlée par les acides nucléiques (le second type de polymère organique essentiel à la vie). **Les acides nucléiques (ADN, acide désoxyribonucléique stockeur de l'information; ARN acide ribonucléique transporteur de l'information) constituent l'ensemble du matériel génétique de tout organisme**. C'est grâce à ces polymères que les caractéristiques spécifiques de chaque individu sont contrôlées et exprimées.

Les acides nucléiques sont des macromolécules formées de la combinaison ordonnée (voir la figure de la page suivante) **de petites entités, les bases puriques et pyrimidiques, avec des sucres élémentaires comme le désoxyribose pour l'ADN ou le ribose pour l'ARN et de phosphates**. Parmi les nombreuses bases puriques et pyrimidiques existant dans la nature (la xantine responsable de la coloration de certains végétaux, et la caféine sont 2 bases puriques), seules 5 bases (adénine, guanine, cytosine, thymine et, marginalement, uracile) sont utilisées pour fabriquer l'ADN et l'ARN. Il y a donc analogie avec le jeu restreint des 20 acides aminés nécessaires pour la fabrication des protéines. Chaque base est liée au sucre et ceux-ci sont connectés entre eux par l'intermédiaire d'un phosphate. **L'assemblage à longue distance des petites associations (base + sucre + phosphate) constitue un brin d'acide nucléique macromoléculaire, qui acquiert une structure hélicoïdale**.



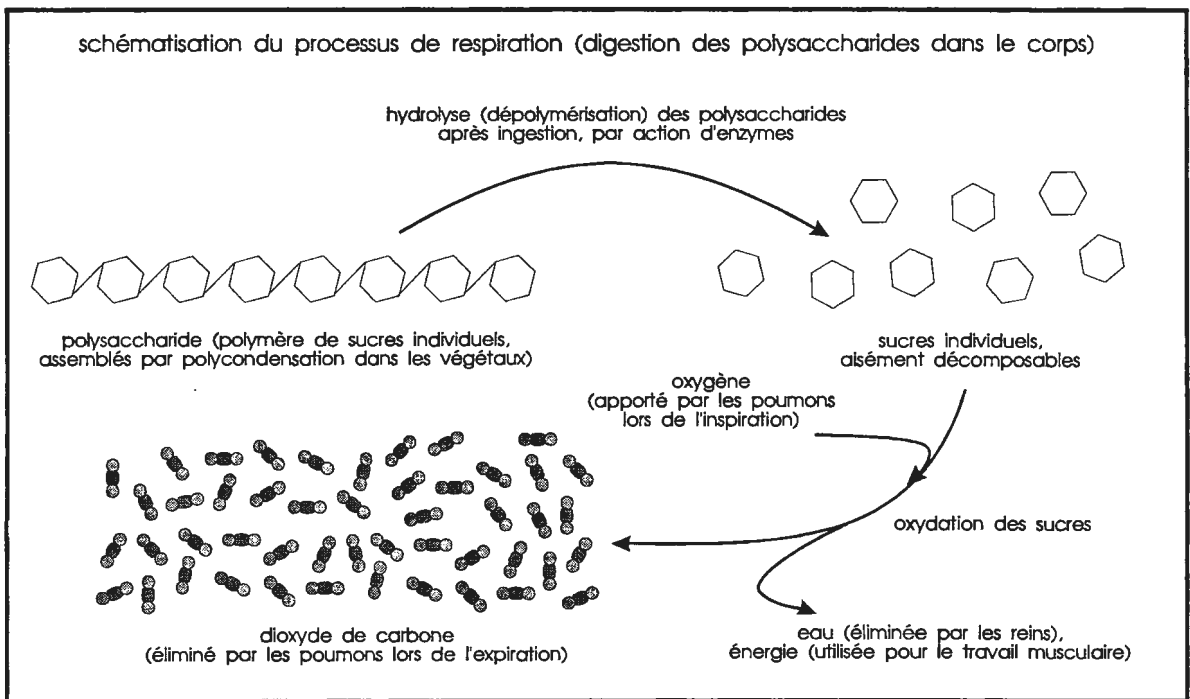
Dans le cas de l'ADN, ce brin est lié à un brin presque identique, mais contenant les bases complémentaires : l'adénine ne peut se lier qu'à la thymine et la guanine ne peut se lier qu'à la cytosine. La structure extrêmement complexe de la double hélice d'ADN n'a été élucidée qu'en 1953 par Crick et Watson. L'ARN, quant à lui, n'est constitué que d'un seul brin, dont la structure est complémentaire à l'ADN, ce qui assure l'adéquation entre l'information stockée par l'ADN et l'information transportée par l'ARN. **Tandis que l'ADN contient l'ensemble de l'information génétique dans les chromosomes situés dans le noyau de chaque cellule, l'ARN transporte cette information du noyau aux ribosomes, dont la fonction est de synthétiser les protéines à partir des acides aminés, selon une séquence transmise par l'ARN.**

Originellement, il est probable que les sucres ribose et désoxyribose aient été synthétisés par l'action du rayonnement solaire sur le formaldéhyde ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$; composé identifié dans les produits de réaction des expériences de Miller sur la synthèse des acides aminés). Le formaldéhyde, utilisé comme agent conservateur et entrant dans la composition des résines pour bois aggloméré (avec risque de dégagement sous forme gazeuse), est probablement cancérigène.

Le troisième type de macromolécule (polymère) organique nécessaire aux organismes consommateurs est représenté par les polysaccharides. **Les polysaccharides sont formés par l'assemblage (réaction de condensation avec perte de molécules d'eau) de plusieurs unités individuelles de sucre (glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), lors de l'opération de photosynthèse contrôlée par les producteurs.** La cellulose et l'amidon, constituants majeurs de nombreux végétaux, sont des polymères de polysaccharides constitués de 100 à 3000 unités de glucose.

Les organismes consommateurs ne synthétisent pas les polysaccharides, mais les utilisent pour leur propre consommation d'énergie (voir la figure page suivante). Lorsque des polysaccharides sont ingérés, des enzymes spécifiques les dégradent en sucres individuels, lors de l'opération de digestion. Ces sucres, ainsi que les sucres simples consommés tels que le sucre de table (saccharose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), sont alors transférés vers les cellules, où ils seront progressivement oxydés en dioxyde de carbone (opération générique de respiration; voir plus haut), avec production concomitante d'eau et d'énergie. Les polysaccha-

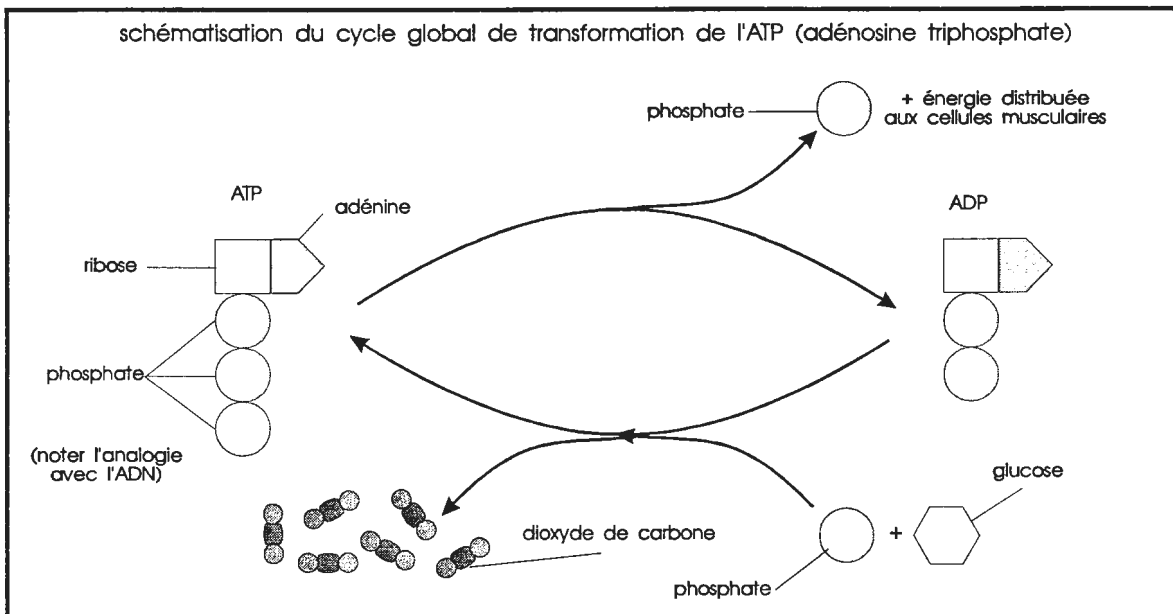
rides représentent par conséquent une forme végétale évoluée d'énergie disponible pour les organismes vivants.



L'homme peut digérer l'amidon (environ 100 unités individuelles de sucre) grâce aux enzymes présents dans la salive et le suc gastrique. La dégradation de l'amidon conduit à la formation de maltose (sucre élémentaire). Les herbivores, quant à eux, hébergent des bactéries qui sont capables de digérer la cellulose (jusqu'à 3000 unités individuelles de sucre). Cette opération n'est pas accessible à l'homme, qui ne peut par conséquent pas assurer son approvisionnement en sucres par la consommation de cellulose (bois, coton).

L'énergie produite lors de la respiration (oxydation des sucres élémentaires en dioxyde de carbone) n'est pas utilisée directement par le métabolisme des organismes vivants, mais judicieusement exploitée pour fabriquer une molécule de dimension modérée, l'adénosine triphosphate. **L'adénosine triphosphate (ATP) est composée d'une base purique (adénine) liée à un sucre (ribose), lequel est lié à 3 phosphates** (analogie avec les monomères constituant les acides nucléiques). **L'ATP se loge dans les cellules musculaires et constitue le réel stockeur d'énergie à court terme**: l'énergie nécessaire pour tout travail musculaire est fournie aux cellules par l'hydrolyse de l'ATP (perte d'un phosphate et formation d'adénosine diphosphate ADP). L'ATP est ensuite reconstitué par condensation d'ADP avec un phosphate lorsque les sucres ou les graisses sont oxydés (opération de respiration). La molécule d'ATP est le prototype parfait de la batterie rechargeable, fournissant son énergie en temps voulu et la reconstituant plus tard (voir la figure page suivante).

Les graisses (lipides) sont des molécules organiques présentes dans les végétaux et les organismes humains. **Les graisses sont des esters formés par la condensation d'acides carboxyliques longs (acides gras -COOH) avec un alcool (glycérine, 1,2,3-propanetriol)**. Comme les polysaccharides (glucides, par analogie au glucose), les graisses (glycérides, par analogie à la glycérine) sont des pourvoyeurs d'énergie pour la cellule. Cependant, alors que les polysaccharides emmagasinent de l'énergie à court terme, **les graisses permettent le stockage de l'énergie à long terme**.



La digestion des graisses par réaction d'hydrolyse, qui est un processus plus long que celui des polysaccharides, induit la production d'acides gras et de glycérol (glycérine). Le pouvoir calorifique des graisses est environ double de celui des polysaccharides, ce qui explique que les graisses constituent 50% du régime alimentaire des habitants du Groenland et à peine 8% de l'alimentation des habitants de Jawa. Les polysaccharides absorbés en excès sont généralement convertis en graisses de stockage dans le corps humain, notamment sous forme de cholestérol, composé également présent dans de nombreux aliments et responsable de l'artériosclérose.

En conclusion, la chimie des cellules végétales et animales fait intervenir un nombre élevé de composés et de transformations :

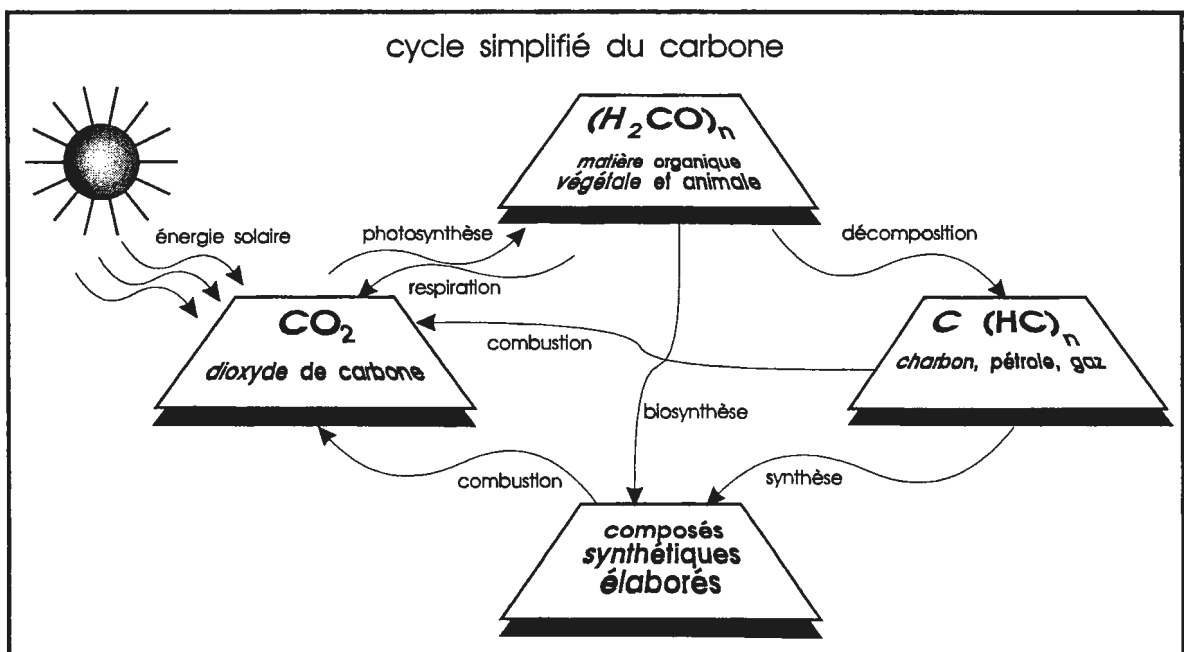
- Les composés organiques impliqués dans les processus de vie sont formés d'assemblages d'atomes de carbone, hydrogène, oxygène et azote (ainsi que, dans une moindre mesure, de phosphore et soufre).
- Les composés organiques essentiels au développement des producteurs (végétaux) sont obtenus à partir des stocks de matières inorganiques (eau, dioxyde de carbone, nitrates, phosphates) et de l'énergie fournie par la lumière du soleil (processus de photosynthèse).
- Chez les consommateurs (organismes vivants), les molécules organiques vitales sont fabriquées à partir des aliments, dont sont extraits les composés essentiels, polysaccharides, graisses, protéines.
- Les polysaccharides (glucides, sucres) et graisses (lipides, glycérides) sont des sources d'énergie à court et long terme pour les organismes vivants; leur dégradation produit de l'eau et du dioxyde de carbone, ainsi que de l'énergie (processus de respiration).
- Les protéines sont des polymères (macromolécules) formés d'acides aminés liés les uns aux autres; leur rôle est catalyseur (enzymes), régulateur (hormones), ou protecteur (anticorps).
- Les acides nucléiques sont synthétisés dans les cellules vivantes à partir de sucres (ribose, désoxyribose) et de bases puriques et pyrimidiques (adénine,

thymine, guanine, cytosine), ainsi que de phosphates. Leur fonction consiste à stocker (ADN) et transmettre (ARN) l'information génétique, ainsi qu'à l'exprimer (codification de la synthèse des protéines).

4.3 STOCKAGE NATUREL ET UTILISATION DE L'ENERGIE DU SOLEIL

Dès la révolution industrielle dans les pays d'Europe (1850), la consommation des combustibles autres que le bois a grandement augmenté; le charbon, puis le pétrole et finalement le gaz naturel sont devenus des matières de base indispensables pour l'essor économique mondial. Ces substances, extraites des entrailles de la planète, sont utilisées en tant que matières premières de départ pour la synthèse de produits de la vie quotidienne (voir le paragraphe 4.4) et en tant que combustibles. Les effets de leur extraction et de leur utilisation ne sont pas négligeables pour notre planète : d'une part leurs sources ne sont pas inépuisables et d'autre part, leur utilisation inconsidérée peut conduire à un déséquilibre profond des mécanismes subtils qui régissent les différents écosystèmes. Aujourd'hui, 20% de la population mondiale (USA, Canada, Europe, Japon) consomme près de 70% de la production minière (charbon, gaz, pétrole) de la planète. Inversement, 50% de la population mondiale (Amérique latine, Afrique, Asie) consomme moins de 5% de cette production.

Le charbon, le pétrole et le gaz naturel sont les produits finaux de la décomposition anaérobie et de la sédimentation des végétaux, algues, et microorganismes. Au cours de l'évolution de la planète, toutes les espèces formées de composés organiques complexes ont été soumises, après leur mort, au lent processus de dégradation bactérienne, dans les sols et dans les eaux naturelles (lacs, océans). Tandis que dans les milieux oxygénés (aérobies; eaux et sols de surface) les organismes vivants et les végétaux sont dégradés (oxydés) par les microorganismes (processus de respiration), **l'action des microorganismes travaillant en milieu anaérobie (c'est-à-dire en absence d'oxygène, comme c'est généralement le cas dans les sédiments et les sols profonds) consiste à réduire les composés organiques résiduels** (ceux qui sont trop réfractaires pour être oxydés en milieu aérobie, ainsi que ceux qui sont en excès et ceux dont le temps de séjour dans les conditions aérobies est trop court).



La qualité des charbons extraits et leur pouvoir calorifique diffèrent selon les conditions de température et de pression auxquelles les produits de décomposition anaérobie ont été soumis durant des millénaires et selon les espèces végétales dégradées et les temps de décomposition.

L'**anthracite** est un produit de grande qualité, pauvre en impuretés et en composés volatils; son pouvoir calorifique est élevé. La **houille** contient de 10 à 45% d'impuretés et de substances volatiles et son pouvoir calorifique est plus faible, tandis que le **lignite** est très impur et contient de l'eau. Le **coke** est obtenu par distillation de la houille et ne contient qu'une faible fraction de composés volatils. Le coke est utilisé en sidérurgie, où les températures atteintes (1800°C) permettent la fusion du fer (1500°C) et de la fonte (1200°C; fer contenant environ 4% de carbone). Le coke y est oxydé par l'oxygène de l'air pour former du dioxyde de carbone, qui réagit encore avec le coke pour former du monoxyde de carbone.

| | cellulose | bois | tourbe | lignite | houille | anthracite |
|---------------------|--------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| composition | 44%C, 50%O | 50%C, 43%O | 55%C, 37%O | 73%C, 21%O | 85%C, 9%O | 93%C, 3%O |
| pouvoir calorifique | 4000 (cal/g) | <5000 | <5500 | 2000-6000 | 7000-8000 | 8000-8700 |

Les réserves mondiales en charbon sont estimées, pour une consommation constante, à un millénaire environ; cependant, sa revalorisation lors du premier choc pétrolier (1973-1974; augmentation du prix du pétrole d'un facteur 4) a montré que la consommation de charbon pouvait augmenter fortement. Le charbon est généralement présent dans des strates rocheuses de quelques centimètres à quelques mètres d'épaisseur et ses coûts d'extraction sont relativement élevés.

Le **pétrole** s'est formé sous des contraintes semblables au charbon, mais les conditions de dégradation n'ont pas été totalement atteintes, puisque les composés organiques présents dans le pétrole sont des hydrocarbures, contenant carbone et hydrogène; par suite de déplacements géologiques, le pétrole se présente sous forme de nappes, sous les roches et les océans. Le pétrole représente plus de 50% de la production mondiale de composés énergétiques.

En raison de la fragilité des marchés pétroliers, d'autres sources de matières premières organiques ont été recherchées; les **schistes bitumineux** et les **sables asphaltiques** sont des alternatives aux produits pétroliers. Lors de la distillation, à grands frais, de ces roches, dont les gisements principaux se trouvent aux USA, au Canada et en Russie, des huiles lourdes d'hydrocarbures sont obtenues. Ces huiles lourdes sont similaires au pétrole brut, mais contiennent moins d'hydrogène et produisent des résidus de coke. Le rendement d'extraction des composés de valeur est extrêmement faible : 100-400l huiles par tonne de schiste pour moins de 1% des schistes et moins de 40l/t pour plus de 80% des schistes extraits.

Avant l'exploitation du gaz naturel (méthane, CH₄), d'autres gaz étaient utilisés comme sources d'énergie thermique et lumineuse dans les villes : le gaz de ville brut était obtenu par chauffage de la houille, à l'abri de l'air, tandis que le gaz à l'eau était obtenu par combustion du carbone à haute température (avec l'inconvénient majeur que ce procédé requiert beaucoup d'énergie pour la production du gaz).

| | gaz de houille brut | gaz à l'eau | gaz naturel |
|----------------------------|---------------------|-------------|-------------|
| contenu en CH ₄ | 30% | - | 100% |
| contenu en H ₂ | 50% | 50% | - |
| contenu en CO | 10% | 50% | - |
| autres | 10% | - | - |

Tandis que **le processus de photosynthèse représente un investissement en énergie solaire à court terme** (la production totale de biomasse avoisine 70 millions de tonnes de carbone par année, dont plus de 55% dans les océans et près de 25% dans les forêts), les processus de dégradation anaérobie de la biomasse, c'est-à-dire globalement de transformation de l'énergie solaire en composés inertes stockables, nécessitent une échelle de temps considérablement plus longue. En effet, il est estimé que **plus de 250 millions d'années sont nécessaires pour transformer en pétrole la matière organique se décomposant**. En revanche, la durée de vie des matières premières énergétiques (charbon, gaz, pétrole) est infiniment plus courte, de l'ordre de quelques mois à quelques années, aussitôt que celles-ci sont extraites de leur gisement.

Ainsi, **le développement économique de l'homme conduit à un épuisement progressif des ressources naturelles en combustibles fossiles**. Une issue envisageable consiste en le recyclage intégral des substances consommées, dans le double but de ne pas générer de composés néfastes à l'environnement et de ménager les stocks naturels de matières premières, principalement le pétrole.

4.4 QUELQUES CLASSES DE SUBSTANCES SYNTHÉTIQUES

Un nombre croissant de substances synthétiques sont obtenues à partir des dérivés du pétrole, dans tous les domaines qui touchent à la vie. La liste ci-dessous n'est qu'un rapide reflet des composés qui ont transformé la vie de l'homme, des temps immémoriaux à aujourd'hui.

MICROORGANISMES, OUTILS SILENCIEUX DE L'HOMME

L'homme exploite depuis toujours les facultés des ferments et des levures, pour produire de nombreuses substances, parmi lesquelles des aliments comme le pain, la bière, le vin, le vinaigre, le fromage, le beurre et les graisses, des vitamines, des antibiotiques. L'action des microorganismes est basée sur leur capacité de décomposer les polysaccharides (hydrates de carbone, sucres) et les protéines végétales et animales. **Les microorganismes hydrolysent les polysaccharides en sucres élémentaires; ils fragmentent les protéines en peptides et acides aminés individuels**. Toutes ces réactions sont catalysées par des enzymes synthétisés par les microorganismes.

La production de vin est l'un des exemples les plus simples de fermentation. La peau de raisin comporte des ferments d'origine naturelle, qui peuvent oxyder (fermenter) rapidement les sucres simples présents dans le fruit. Le processus complet comporte 2 étapes :

- Initialement, les levures doivent croître et se multiplier; cette étape est effectuée dans des conditions aérobies (oxygénées).

- Par la suite, dans des conditions anaérobies, les sucres sont oxydés en éthanol par les levures; les bactéries aérobies indésirables sont naturellement détruites et la solution s'acidifie par production de dioxyde de carbone (le CO_2 gazeux se dissout dans l'eau pour former l'acide carbonique H_2CO_3).

En moins de 2 semaines, à une température proche de 25-30°C, le glucose présent dans le jus de raisin est converti en éthanol (2 molécules d'alcool par molécule de sucre). Le processus est généralement optimisé par l'adjonction de moûts riches en ferments au jus de raisin. Les tonneaux de bois doivent être remplis pour éviter la présence d'oxygène, mais leur porosité permet la lente diffusion d'oxygène dans la solution et permet des oxydations subtiles, qui confèrent ses caractéristiques au vin ainsi produit.

Le **vinaigre** est produit par une souche bactérienne (*Acetobacter*), qui oxyde l'éthanol contenu dans le vin ou dans la bière en acide acétique. Cette fermentation est accomplie dans des conditions aérobies; en effet, il est nécessaire d'ajouter de l'oxygène à l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ pour le transformer en acide acétique CH_3COOH .

La **bière**, le plus ancien breuvage alcoolisé, est obtenue par fermentation de céréales. Celles-ci contiennent de l'amidon, qui ne peut pas être converti directement en alcool. Par conséquent, les céréales subissent un traitement préalable de saccharification de l'amidon, qui est transformé en maltose et en glucose; le produit de la saccharification (hydrolyse des polysaccharides constituant l'amidon) est alors soumis au traitement des ferments, qui oxydent le maltose et le glucose en éthanol. La fermentation haute (bières anglaises) est effectuée à 20°C et produit des bières plus alcoolisées que celles obtenues par fermentation basse (bières américaines; 10-15°C).

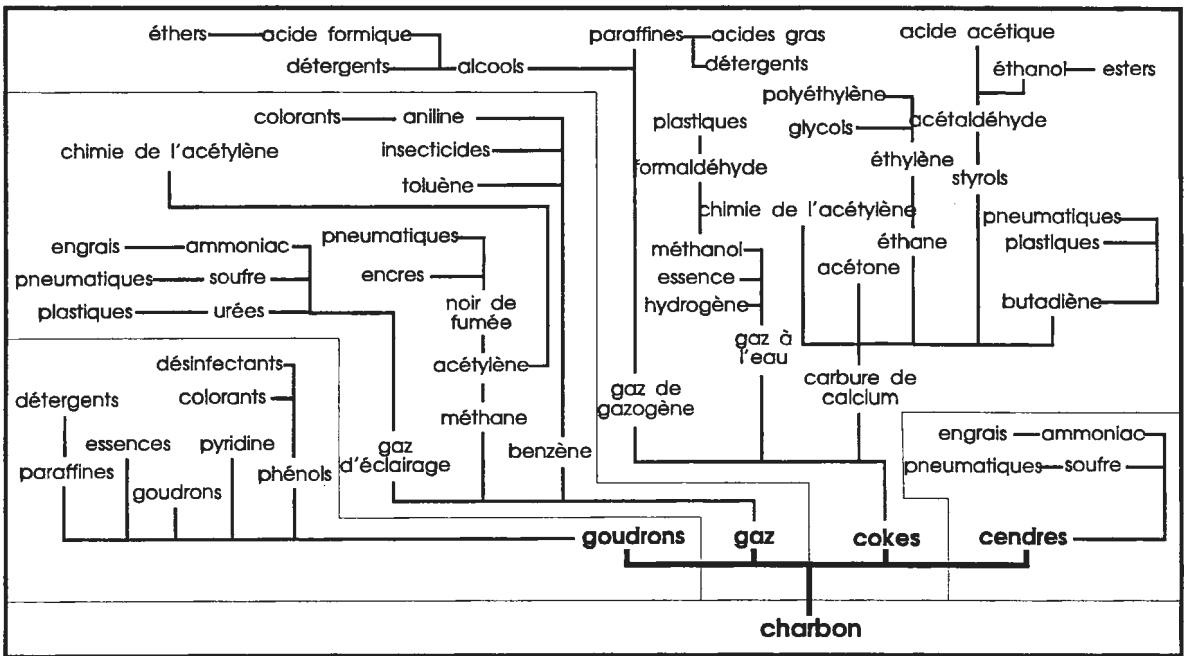
De nombreux autres microorganismes sont utilisés pour synthétiser des acides aminés, protéines, enzymes et vitamines à partir de matières premières simples (blé, soja, amidon, pétrole). Durant la seconde guerre mondiale, la Compagnie Française des Pétroles produisait des vitamines à partir de pétrole, par action de bactéries capables d'y croître et de s'y développer. Les molécules organiques du pétrole contenant de 12 à 20 atomes de carbone sont particulièrement sensibles à l'oxydation bactérienne. L'avantage principal des synthèses contrôlées par les microorganismes est qu'elles sont rapides, à l'échelle du temps de vie des bactéries et levures (quelques heures); d'autre part, les bactéries sont capables de synthétiser des protéines contenant tous les acides aminés essentiels à l'homme.

DES TRANSFORMATIONS SIMPLES AUX SUBSTANCES ELABOREES

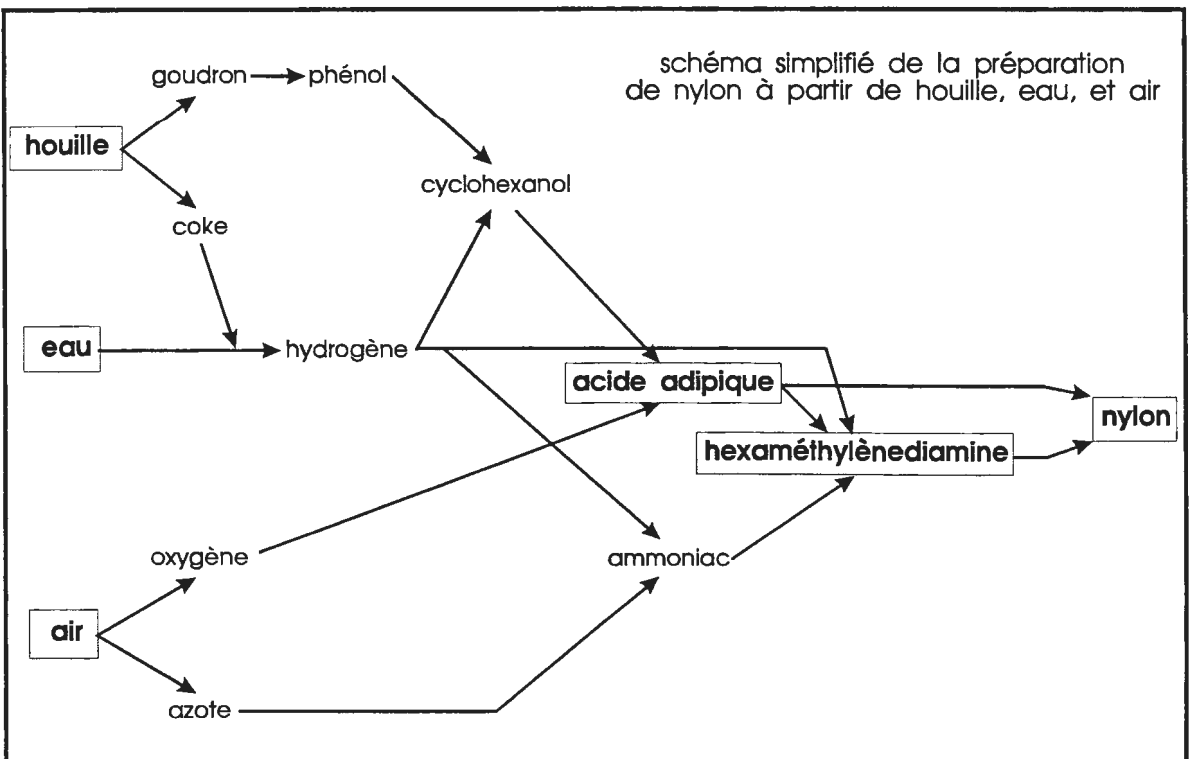
A la fin du XIXe siècle, la **carbochimie**, c'est-à-dire la chimie basée sur le charbon, révolutionna le mode de vie des européens, notamment sur l'impulsion des britanniques qui avaient développé l'**industrie du gaz d'éclairage**, bientôt suivis des français et des allemands. Les composés synthétisés dès cette époque avaient pour matière première les goudrons obtenus lors de la combustion incomplète de la houille. Ces goudrons contiennent notamment des composés organiques aromatiques (cycles à 6 carbones avec 3 doubles liaisons, sur lesquels sont branchées des chaînes latérales).

Ces sous-produits du gaz d'éclairage, après extractions et purifications, permirent la fabrication de colorants pour tissus (la mauvéine est le premier colorant synthétique, préparé en 1857 à partir d'aniline), puis de préparations pharmaceutiques et de parfums. Aujourd'hui,

on compte **plus de 3000 substances synthétiques dérivées des goudrons de charbons** : **explosifs, peintures, médicaments, parfums, colorants, détergents et plastiques**. Le premier plastique fut la bakélite, fabriquée dans les années 1910 à partir d'ammoniac, de méthanol et de formol, tous ces réactifs étant obtenus par la combustion de la houille.



Dès la 1ère guerre mondiale, la dépendance américaine vis-à-vis de l'Allemagne pour les matières premières à base de charbons stimula l'essor de la **pétrochimie**, qui vit le jour en 1859 avec les premiers puits à pétrole de Pennsylvanie; en quelques années, les USA obtinrent la suprématie de la chimie organique à base de pétrole.



Entre les 2 guerres mondiales, la pétrochimie donna naissance au DDT (di-p-chlorophényl-2,2-trichloro-1,1,1-éthane, le premier d'une longue série d'insecticides chlorés puissants, mais très peu dégradés dans les milieux naturels. Ces insecticides, utilisé dans la lutte contre le typhus et le paludisme, s'accumulent dans les graisses. Comme autres produits de la pétrochimie, citons le PVC (polychlorure de vinyle; substance thermoplastique, dont la combustion dégage de l'acide chlorhydrique gazeux) et le nylon (fibre synthétique). La figure de la page précédente schématise la synthèse de nylon à partir d'air, d'eau et de houille.

Le pétrole brut subit les **opérations de cracking (pyroscission), reforming (recombinaison), et raffinage**, qui consistent à fractionner les grandes molécules en plus petites entités et à créer par déshydrogénation des hydrocarbures cycliques et des doubles liaisons entre atomes de carbone, puis à distiller les produits pour les purifier. De la sorte, les composés extraits du traitement du pétrole sont utilisés comme solvants et comme réactifs de base comportant un nombre restreint de carbones (composés aromatiques, acétone, éthanol, solvants chlorés, acide acétique, glycérine) pour la construction de molécules plus complexes.

Cependant, c'est avec des applications simples que la chimie organique moderne a fait son apparition. Les premiers **polymères artificiels** (par opposition aux polymères synthétiques, c'est-à-dire ne provenant pas d'une substance naturelle élaborée) remontent à la fin du XIXe siècle. La **fibre vulcanisée** (1859), utilisée dans les applications textiles, les automobiles et la câblerie électrique, et le **celluloïd** (1878), utilisé pour préparer la base des films cinématographiques, étaient préparés à partir de cellulose végétale; la corne artificielle (1897), utilisée pour fabriquer boutons et jetons, était le résultat de la transformation de la caséine du lait. La cellulose a par la suite été utilisée pour la préparation de **rayon** (voir l'expérience 6.3; le prix du rayon a chuté d'un facteur 20 depuis 1930, par rapport au prix de la laine), d'**acétate de rayon** (soie artificielle; 1920) et de **viscose**.

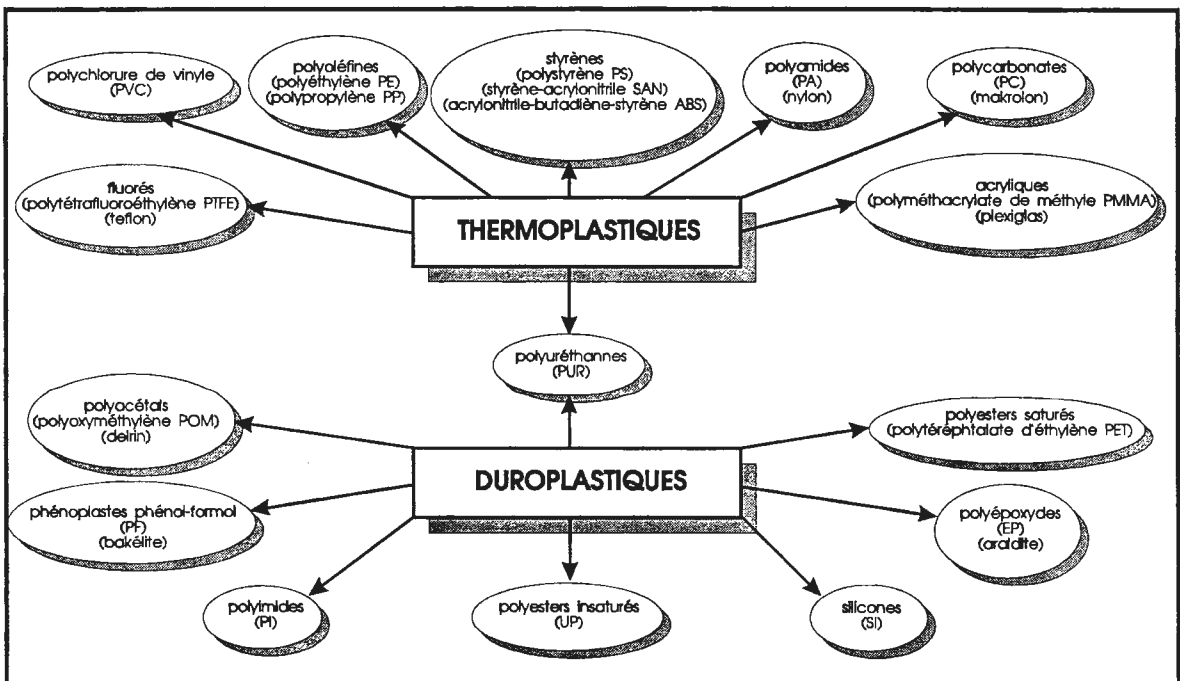
La cellulose du bois est d'ailleurs certainement l'un des premiers réactifs organiques complexes utilisés par l'homme : le papier en est l'exemple le plus marquant. Les fibres de bois contiennent environ 40% de cellulose, sous forme de fibrilles de quelques micromètres encapsulées dans de la lignine. La lignine est éliminée par basification, excepté lors de la fabrication du carton ou de papier journal, où elle est responsable de la coloration jaunâtre de ceux-ci. Après délignification, la pâte de cellulose est blanchie, puis couchée pour former du papier en présence de nombreux adjuvants permettant d'améliorer ses caractéristiques mécaniques. Ce procédé était déjà utilisé par les chinois, il y a près de 2000ans. La fabrication industrielle du papier date de 1792; entre 1950 et 1980, la vitesse de production du papier a crû d'un facteur 6. Aujourd'hui, le papier, en rouleaux de 7.5m de largeur, défile à plus de 60km/h à la sortie des installations.

La consommation de papier dans les pays industrialisés (100-300kg par an et par habitant) peut laisser penser qu'il y aura bientôt pénurie de matière première (cellulose de bois); il n'en est cependant rien. En effet, la vitesse de renouvellement du bois est considérable sur l'ensemble de la planète et un volume croissant de papier recyclé est utilisé pour les applications courantes. Cependant, la préparation du papier consomme de grandes quantités d'eau (~30l/kg de papier), qui est fortement polluée en fin de production; il est malgré tout possible de récupérer de nombreux composés (acide lactique, alcools, polyphénols, furfural) après traitement des eaux de lavage.

LES POLYMERES SYNTHETIQUES

La plupart des matières plastiques utilisées de nos jours proviennent de la polymérisation de réactifs obtenus à partir du pétrole. La figure ci-dessous résume les principaux polymères synthétiques produits dans le monde. L'avantage des polymères plastiques synthétiques est qu'il existe une **adéquation parfaite entre leur structure moléculaire et leurs caractéristiques macroscopiques**; il est aujourd'hui possible de créer des polymères rigides ou souples (selon la structure de l'assemblage de monomères), colorés ou non (selon les pigments ajoutés) et même biodégradables.

La production et l'utilisation des matières plastiques (dont le taux de croissance était de 20% de 1960 au premier choc pétrolier) engendrent des problèmes d'élimination des déchets et la tendance actuelle est à la fabrication de composés qui se dégradent automatiquement à l'issue d'un temps de vie prédéterminé lors de leur fabrication. Ce phénomène est contrôlé par l'ajout d'additifs qui favorisent la dégradation du plastique par les rayons ultra-violets du soleil. Les additifs permettent la dégradation rapide (semaines, mois) du plastique, par oxydation et fractionnement en poudre; les microorganismes peuvent alors biodégrader ces petits fragments et les transformer, par oxydation totale, en dioxyde de carbone et en eau. Les plastiques autodégradables sont par exemple utilisés pour la culture de légumes sur feuilles de polyéthylène.



Les différents modes de fabrication de matières plastiques reposent essentiellement sur 2 principes réactionnels :

- **Polymérisation par polyaddition** : les monomères, branchés ou non, sont couplés l'un à l'autre, sans perte de matière; c'est le cas du polyéthylène (PE), produit à partir de l'éthylène gazeux et du chlorure de vinyle/acétate de vinyle, obtenu par réaction de 2 monomères différents (copolymère).
- **Polymérisation par polycondensation** : 1 molécule d'eau est perdue lors du couplage des monomères entre eux; c'est le cas du polytéréphtalate d'éthylène-

cas des caoutchoucs, dont la déformabilité (jusqu'à 800% !) est fonction de leur taux de réticulation; la réticulation du caoutchouc est contrôlée par le processus de vulcanisation.

4.5 CONCLUSION

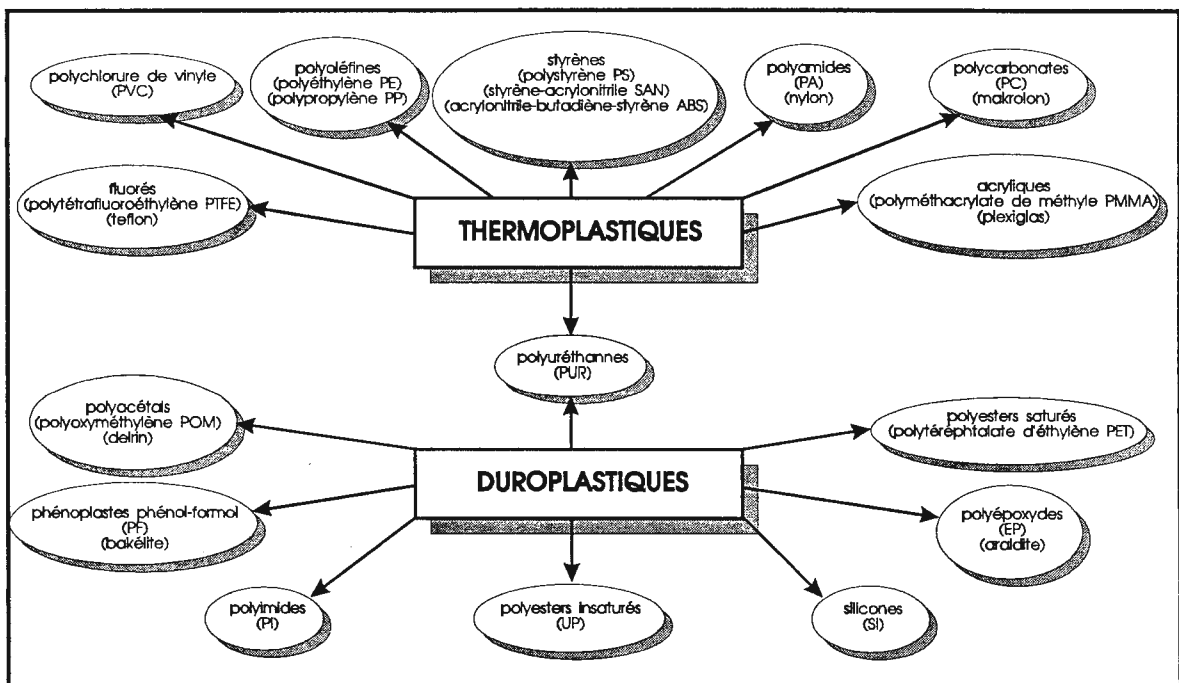
Il n'est pas possible de décrire les applications infinies des substances synthétiques imaginées par l'homme, notamment dans les domaines des médicaments, des colorants, des détergents, de l'agro-alimentaire, dont il n'a pas été fait mention ici. Cependant, le cycle du carbone, entre la terre et l'homme, peut être résumé de manière succincte :

- Les sources de matières premières à base de carbone (charbon, pétrole, gaz naturel) sont extraites des entrailles de la terre, puis sont transformées et fractionnées pour produire des composés organiques simples.
- Ces molécules organiques simples sont les précurseurs de substances complexes intermédiaires, utilisées par l'industrie chimique.
- La combinaison des substances intermédiaires permet de produire des composés hautement élaborés, dans tous les domaines de la vie de l'homme.
- La multiplicité de substances synthétisées par l'homme reflète l'aptitude du carbone à former 4 liaisons avec des atomes voisins et à se lier à lui-même.
- Parallèlement, le dioxyde de carbone, l'eau et la lumière solaire sont les matières premières pour l'élaboration de la vie sur terre, par l'intermédiaire de l'activité photosynthétique des producteurs (végétaux).
- Les consommateurs (organismes vivants), hiérarchisés dans la chaîne trophique, tirent leurs ressources vitales des producteurs et des consommateurs inférieurs.
- Le destin final des substances organiques élaborées (matière vivante et matière synthétique) est leur dégradation par oxydation en dioxyde de carbone et en eau, ou par réduction en carbone et hydrocarbures (charbon, pétrole, gaz).
- L'inadéquation de ce cycle fermé du carbone réside dans le déséquilibre existant entre la production et la consommation de matières premières naturelles : globalement, la production de dioxyde de carbone (respiration) dont l'homme est responsable est trop rapide par rapport à la photosynthèse (excès de CO₂ dans l'atmosphère et réchauffement de la planète), tandis que la production naturelle de charbon et d'hydrocarbures est trop lente par rapport à sa consommation (épuisement des ressources naturelles).

LES POLYMERES SYNTHETIQUES

La plupart des matières plastiques utilisées de nos jours proviennent de la polymérisation de réactifs obtenus à partir du pétrole. La figure ci-dessous résume les principaux polymères synthétiques produits dans le monde. L'avantage des polymères plastiques synthétiques est qu'il existe une **adéquation parfaite entre leur structure moléculaire et leurs caractéristiques macroscopiques**; il est aujourd'hui possible de créer des polymères rigides ou souples (selon la structure de l'assemblage de monomères), colorés ou non (selon les pigments ajoutés) et même biodégradables.

La production et l'utilisation des matières plastiques (dont le taux de croissance était de 20% de 1960 au premier choc pétrolier) engendrent des problèmes d'élimination des déchets et la tendance actuelle est à la fabrication de composés qui se dégradent automatiquement à l'issue d'un temps de vie prédéterminé lors de leur fabrication. Ce phénomène est contrôlé par l'ajout d'additifs qui favorisent la dégradation du plastique par les rayons ultra-violets du soleil. Les additifs permettent la dégradation rapide (semaines, mois) du plastique, par oxydation et fractionnement en poudre; les microorganismes peuvent alors biodégrader ces petits fragments et les transformer, par oxydation totale, en dioxyde de carbone et en eau. Les plastiques autodégradables sont par exemple utilisés pour la culture de légumes sur feuilles de polyéthylène.



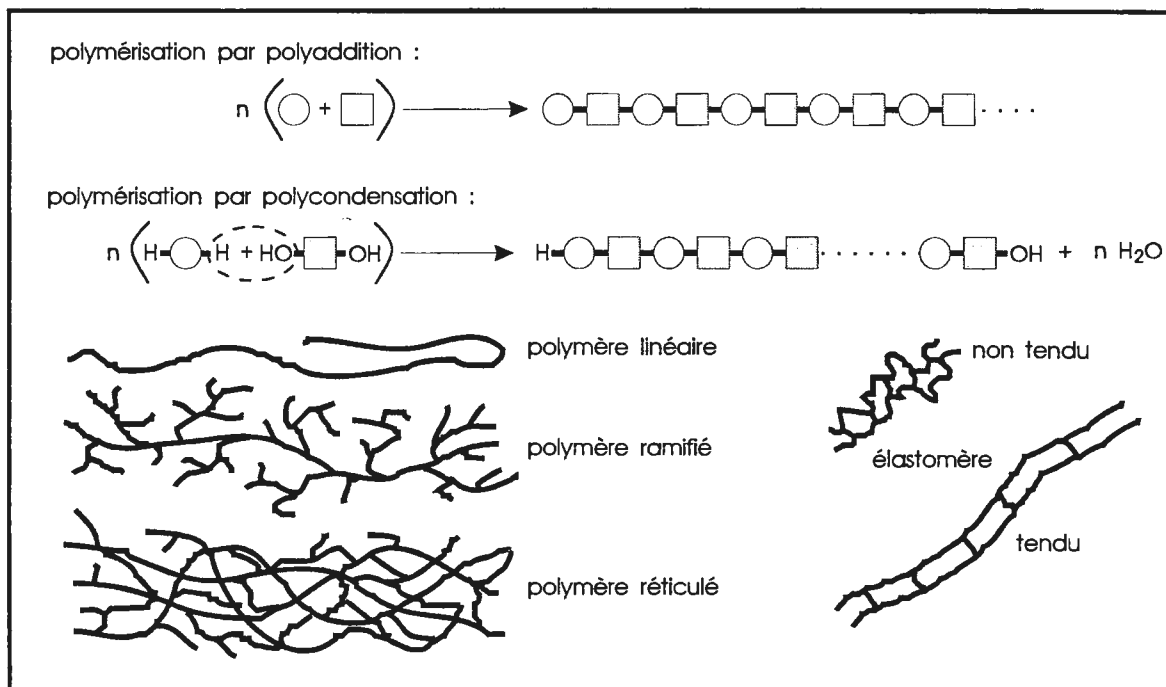
Les différents modes de fabrication de matières plastiques reposent essentiellement sur 2 principes réactionnels :

- **Polymérisation par polyaddition** : les monomères, branchés ou non, sont couplés l'un à l'autre, sans perte de matière; c'est le cas du polyéthylène (PE), produit à partir de l'éthylène gazeux et du chlorure de vinyle/acétate de vinyle, obtenu par réaction de 2 monomères différents (copolymère).
- **Polymérisation par polycondensation** : 1 molécule d'eau est perdue lors du couplage des monomères entre eux; c'est le cas du polytéréphthalate d'éthylène.

lène (PET; condensation de glycol et d'acide téréphtalique) utilisé notamment pour les bouteilles recyclables et des polyesters saturés en général.

D'autre part, comme l'indique la figure ci-dessous, il est possible de classer les polymères selon leur structure :

- **Polymères linéaires** : la macromolécule formée par polymérisation est un alignement linéaire de monomères; c'est le cas du teflon (nom commercial du polytétrafluoroéthylène, PTFE).
- **Polymères ramifiés** : des courtes chaînes latérales sont branchées sur une chaîne principale; c'est le cas du polyéthylène (PE), dont les chaînes latérales se forment durant le processus de polymérisation.
- **Polymères réticulés** : les macromolécules sont pontées entre elles dans un réseau tridimensionnel; c'est le cas du caoutchouc naturel (polyisoprène) dont les pontages sont effectués par des atomes de soufre et du polystyrène rigide (addition de p-divinylbenzène lors de la polymérisation du polystyrène, pour assurer les pontages).



Les matières plastiques peuvent aussi être classées selon leur comportement :

- **Polymères thermoplastiques** : le ramollissement lors du réchauffement et le durcissement lors du refroidissement sont réversibles; les polymères thermoplastiques sont généralement linéaires ou ramifiés; c'est le cas du polychlorure de vinyle (PVC) et du polyéthylène (PE).
- **Polymères thermodurcissables (duoplastiques)** : ces polymères, aujourd'hui moins utilisés, sont généralement réticulés; leur arrangement tridimensionnel n'autorise pas de modification spatiale de leur structure; c'est le cas de la bakélite.
- **Elastomères** : ces polymères sont linéaires, avec quelques rares réticulations, et se déforment plus ou moins fortement sous pression mécanique; c'est le

cas des caoutchoucs, dont la déformabilité (jusqu'à 800% !) est fonction de leur taux de réticulation; la réticulation du caoutchouc est contrôlée par le processus de vulcanisation.

4.5 CONCLUSION

Il n'est pas possible de décrire les applications infinies des substances synthétiques imaginées par l'homme, notamment dans les domaines des médicaments, des colorants, des détergents, de l'agro-alimentaire, dont il n'a pas été fait mention ici. Cependant, le cycle du carbone, entre la terre et l'homme, peut être résumé de manière succincte :

- Les sources de matières premières à base de carbone (charbon, pétrole, gaz naturel) sont extraites des entrailles de la terre, puis sont transformées et fractionnées pour produire des composés organiques simples.
- Ces molécules organiques simples sont les précurseurs de substances complexes intermédiaires, utilisées par l'industrie chimique.
- La combinaison des substances intermédiaires permet de produire des composés hautement élaborés, dans tous les domaines de la vie de l'homme.
- La multiplicité de substances synthétisées par l'homme reflète l'aptitude du carbone à former 4 liaisons avec des atomes voisins et à se lier à lui-même.
- Parallèlement, le dioxyde de carbone, l'eau et la lumière solaire sont les matières premières pour l'élaboration de la vie sur terre, par l'intermédiaire de l'activité photosynthétique des producteurs (végétaux).
- Les consommateurs (organismes vivants), hiérarchisés dans la chaîne trophique, tirent leurs ressources vitales des producteurs et des consommateurs inférieurs.
- Le destin final des substances organiques élaborées (matière vivante et matière synthétique) est leur dégradation par oxydation en dioxyde de carbone et en eau, ou par réduction en carbone et hydrocarbures (charbon, pétrole, gaz).
- L'inadéquation de ce cycle fermé du carbone réside dans le déséquilibre existant entre la production et la consommation de matières premières naturelles : globalement, la production de dioxyde de carbone (respiration) dont l'homme est responsable est trop rapide par rapport à la photosynthèse (excès de CO₂ dans l'atmosphère et réchauffement de la planète), tandis que la production naturelle de charbon et d'hydrocarbures est trop lente par rapport à sa consommation (épuisement des ressources naturelles).

5. EXPERIENCES ILLUSTRANT LES METHODES DE SEPARATION

5.1 DISTILLATION D'UNE MIXTURE COMPLEXE

TEMPS REQUIS

Environ 45 minutes.

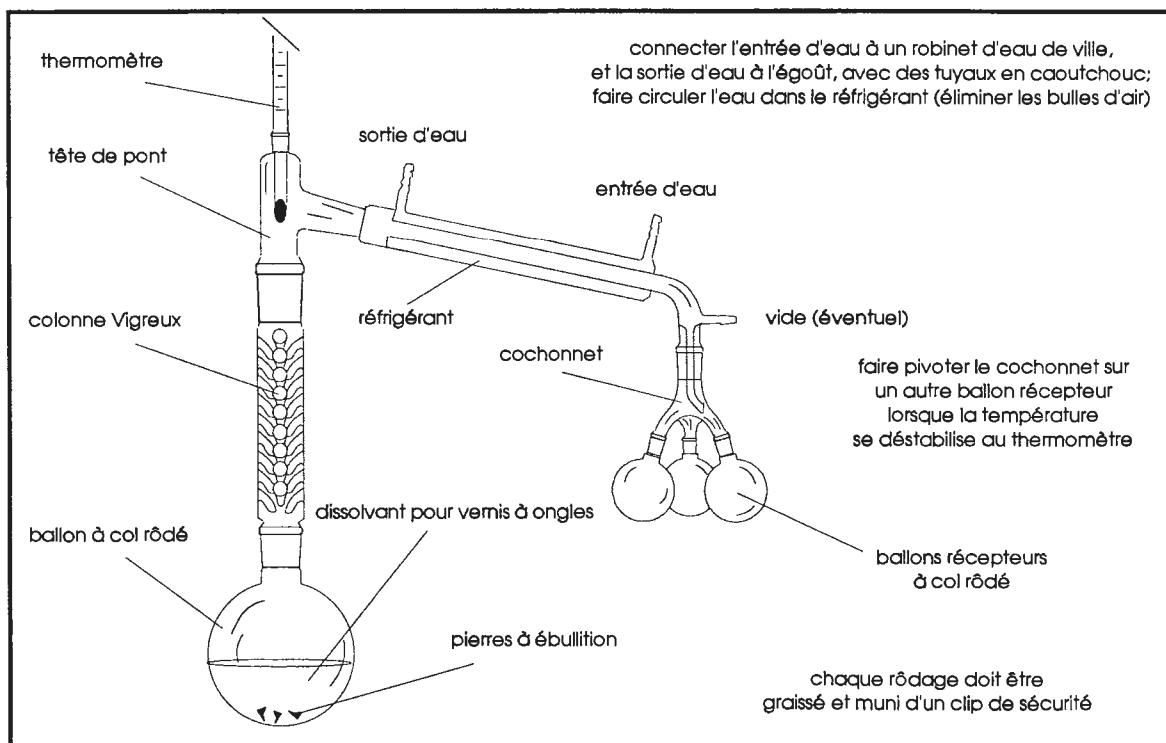
BUTS DE L'EXPERIENCE

Utiliser une installation de distillation pour séparer les composés présents dans un dissolvant pour vernis à ongles.

Le dissolvant pour vernis à ongles disponible dans le commerce contient une dizaine de substances (agents dissolvants, parfums, colorants, additifs) qu'il n'est pas possible de séparer totalement avec l'installation utilisée dans cette expérience.

MATERIEL DE TRAVAIL

1 installation de distillation complète (ballons à col rôdé, colonne Vigreux, tête de pont, thermomètre, réfrigérant, cochonnet, clips de sécurité), 1 calotte chauffante, 1 cylindre gradué 50ml, pierres à ébullition, graisse à rôdages, tuyaux en caoutchouc, 1 statif avec pinces et noix, 1 capsule de porcelaine, allumettes.



REACTIFS

Dissolvant pour vernis à ongles.

MANIPULATIONS

(1) Introduire dans un ballon à col rôdé 25ml de dissolvant pour vernis à ongles et 2-3 pierres à ébullition.

Monter l'installation de distillation comme indiqué sur la figure de la page précédente; lubrifier tous les rôdages avec un léger film de graisse à rôdage.

Installer l'installation dans la calotte chauffante; fixer précautionneusement l'installation sur le statif au moyen de pinces et noix. Connecter le réfrigérant à l'eau de ville (emboût inférieur) et à l'égoût (emboût supérieur).

Ouvrir le robinet d'eau; le réfrigérant doit se remplir et l'eau doit s'échapper à l'égoût sans surpression.

(2) Enclencher la calotte chauffante et la régler sur la position 50. Attendre que la mixture soit en ébullition puis diminuer la puissance de la calotte (position 25).

Lorsque la solution est en ébullition, noter la température en tête de colonne de distillation et prélever le liquide résultant dans l'un des 3 ballons récepteurs, tant que la température est stabilisée à 55-60°C.

Lorsque la température en tête de colonne décroît, tourner le cochonnet sur le second ballon. Augmenter à nouveau la température à la calotte chauffante (position 50-55). Prélever le distillat dans le second ballon lorsque la température en tête de colonne augmente sans se stabiliser. Une fraction de faible volume est récoltée dans ce second ballon.

Lorsque la température se stabilise à environ 85°C, tourner le cochonnet pour prélever le liquide dans le troisième ballon.

Déclencher la calotte chauffante lorsque le ballon à distiller ne contient plus que des résidus.

EXPLICATIONS

(1) L'installation de distillation permet de séparer un mélange de substances liquides en ses constituants individuels en fonction de leur point d'ébullition. Lorsqu'un composé boût, il est entraîné sous forme de vapeurs dans la colonne Vigreux, où les composés à point d'ébullition légèrement plus élevé sont refroidis et retournent dans le ballon initial; le composé d'intérêt continue son trajet jusqu'au réfrigérant, dans lequel ses vapeurs sont recondensées en liquide, qui est récolté dans un ballon récepteur. Les pierres à ébullition permettent d'obtenir une ébullition plus homogène au sein de la solution à séparer. Le dissolvant pour vernis à ongles utilisé dans cette expérience contient 3 substances principales, l'acétone, l'acétate d'éthyle et l'eau, ainsi que de nombreux additifs (voir le flacon).

(2) Le point d'ébullition d'une substance pure est une constante, à pression donnée. A pression atmosphérique, l'acétone boût à 56°C, l'acétate d'éthyle à 77°C et l'eau à 100°C. On peut s'attendre à ce que ces 3 composés principaux du dissolvant pour vernis à ongles soient séparés dans l'ordre lors de la distillation. Cependant, l'acétone et l'eau forment un mélange azéotropique (mélange inséparable), qui boût à environ 55-60°C; l'acétate d'éthyle forment également un mélange azéotropique avec l'eau, qui boût à environ 80°C. Lorsque la mixture est chauffée, les vapeurs qui s'élèvent dans la colonne de distillation Vigreux sont par conséquent un mélange intime acétone-eau; le mélange acétate d'éthyle-eau peut éventuellement s'élever dans la colonne de distillation, mais se refroidit, se recondense et retombe dans le ballon initial, puisque son point d'ébullition est plus élevé, tandis que les vapeurs d'acétone-eau continuent leur trajet vers le thermomètre (indiquant 55-60°C, même avec un chauffage plus puissant, puisque le point d'ébullition est une constante), puis vers le

réfrigérant, où elles sont recondensées en liquide recueilli à la sortie de l'installation. Après distillation du mélange acétone-eau, la température de la solution est augmentée et le mélange acétate d'éthyle-eau est vaporisé dans la colonne à environ 80°C, recondensé, et recueilli sous forme liquide à la sortie. Le ballon intermédiaire, entre les fractions d'acétone-eau et d'acétate d'éthyle-eau, recueille des vapeurs mixtes.

(3) Transvaser dans une capsule de porcelaine un peu de la première fraction de distillat. Précautionneusement, mettre le feu à cette mixture et attendre que la flamme s'éteigne d'elle-même. Observer le résidu dans la capsule.

(3) La mixture est un mélange azéotropique acétone-eau; lorsque l'acétone s'est entièrement consommé, il reste de l'eau dans la capsule. On constate également une odeur légèrement piquante, qui n'est pas caractéristique de l'acétone; il est donc possible de conclure que le mélange azéotropique acétone-eau contient aussi des traces d'autres composés qui n'ont pas été séparés lors de la distillation.

La colonne de distillation Vigreux permet la séparation des composés en fonction de leur point d'ébullition. Pour les composés dont le point d'ébullition est trop proche, il est nécessaire d'utiliser une colonne de plus grande dimension. Certaines colonnes sont remplies de billes de verre ou de petites pièces perforées en acier inoxydable, pour améliorer l'efficacité de la séparation.

D'autre part, il est possible d'effectuer des distillations sous vide : lorsque les composés à séparer ont un point d'ébullition trop élevé, ou lorsque les composés se dégradent à trop haute température, un vide d'air est appliqué à l'installation (orifice ouvert sur l'extrémité inférieure du réfrigérant, juste avant le cochonnet); le point d'ébullition des composés sera réduit en proportion du vide appliqué. La diminution du point d'ébullition d'un composé en fonction de la pression appliquée explique qu'il soit possible de faire bouillir de l'eau à moins de 70°C sur l'Himalaya.

Le dissolvant pour vernis à ongles est une mixture complexe à plus d'un titre. D'une part, il contient des composés non identifiés (glycérides capriliques et capriques, parfums), dont le point d'ébullition n'est pas connu. D'autre part, les 3 substances présentes en plus grande proportion (50% acétone, 20% acétate d'éthyle, 20% eau) forment 2 azéotropes (mélange intime et inséparable, distillant à un point d'ébullition fixe).

Les fractions récoltées à l'issue de la distillation sont par conséquent des mélanges prévisibles (acétone-eau; acétate d'éthyle-eau), contenant probablement d'autres composés qui distillent à des points d'ébullition proches ou qui forment éventuellement de nouveaux mélanges azéotropiques avec l'acétone, l'acétate d'éthyle, ou l'eau.

5.2 PURIFICATION DE SOLUTIONS ODORANTES ET COLOREES

TEMPS REQUIS

Environ 15 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Utiliser du charbon actif pour éliminer les composés odorifères et colorés dans quelques solutions.

MATERIEL DE TRAVAIL

3 béchers 100ml, 3 grandes éprouvettes, 1 cylindre gradué 50ml, 1 entonnoir, papier filtre.

REACTIFS

Charbon actif (C), jus de choucroute, encre noire pour plumes, permanganate de potassium (KMnO_4).

MANIPULATIONS

(1) A L'ABRIS DE TOUTE FLAMME.

Introduire 50ml de jus de choucroute dans un bécher et sentir les odeurs qui s'en dégagent. Ajouter quelques spatules pleines de charbon actif (**attention : le charbon actif ne doit pas être manipulé près d'une flamme**), agiter pour humidifier le charbon actif et laisser reposer quelques minutes.

Filtrer la solution de jus de choucroute sur un entonnoir muni de 2 papiers filtre, puis sentir le filtrat.

(2) Introduire quelques gouttes d'encre noire et 50ml d'eau dans un bécher; agiter pour homogénéiser. Ajouter quelques spatules de charbon actif, agiter, puis laisser reposer quelques minutes.

Filtrer cette solution sur 2 papiers filtre.

(3) Introduire 1/2 pointe de spatule de permanganate de potassium dans un troisième bécher, compléter à 50ml avec de l'eau, et agiter pour homogénéiser; ajouter quelques spatules de charbon actif, agiter, puis laisser reposer quelques minutes. Filtrer cette solution sur 2 papiers filtre.

EXPLICATIONS

(1) Le charbon actif possède une surface extrêmement grande, qui a la faculté d'adsorber de nombreux composés. Les processus d'adsorption sont fonction de l'affinité entre les composés et la surface du charbon. Les composés odorants présents dans le jus de choucroute sont directement adsorbés par forte affinité sur la surface du charbon actif durant la filtration; la solution filtrée est par conséquent désodorisée.

(2) Le charbon actif adsorbe également les nombreux pigments présents dans l'encre noire, et permet par conséquent également la décoloration des solutions.

(3) Le permanganate (MnO_4^- , qui contient Mn^{+7}) s'adsorbe à la surface du charbon actif, où il est probablement réduit en Mn^{+2} , qui reste adsorbé à la surface du charbon actif.

Le charbon de bois est obtenu par chauffage du bois à haute température en absence d'air (voir à cet effet l'expérience 5.3); lorsque le bois est chauffé à plus de 900°C , le charbon

obtenu est d'une grande pureté chimique (absence de contaminants) et est appelé charbon actif. Broyé finement en particules de moins de $500\mu\text{m}$, sa surface spécifique peut atteindre jusqu'à $800\text{m}^2/\text{g}$, grâce à sa grande porosité (la surface active de 1g de charbon actif est supérieure à la surface d'un terrain de football). Les propriétés adsorbantes du charbon actif sont utilisées dans les procédés de purification de l'eau (composés organiques en solution) et des fumées et gaz d'échappement (composés sous forme gazeuse), ainsi que dans les masques à gaz et pour certaines médications (troubles digestif).

Les processus physico-chimiques d'absorption et d'adsorption peuvent être distingués de la manière suivante. L'absorption d'un composé est l'équivalent de l'ingestion d'un gâteau par un individu : ce processus s'applique par conséquent aux microorganismes qui sont capables d'absorber, d'ingérer des composés chimiques. L'adsorption d'un composé équivaut à recevoir une tarte à la crème sur la tête : dans ce cas, le composé chimique se répartit à la surface d'une particule, ou d'un microorganisme.

5.3 TRANSFORMATION/SEPARATION DES CONSTITUANTS DU BOIS

TEMPS REQUIS

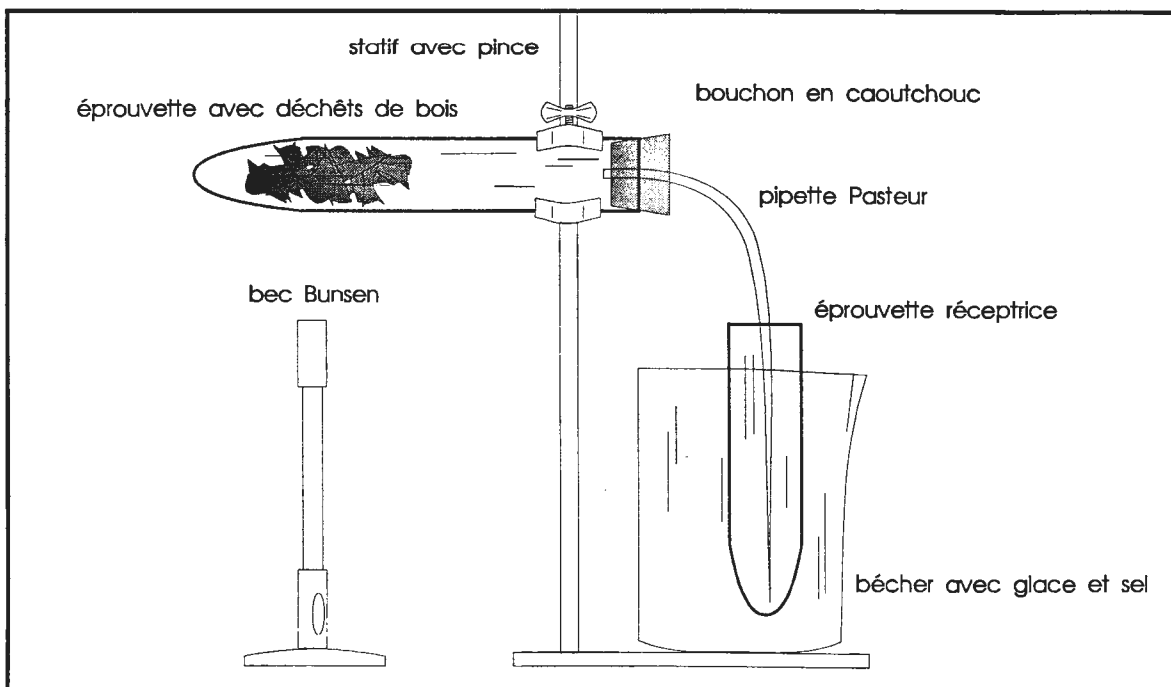
Environ 20 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Décomposer du bois à haute température en absence d'air et distiller les constituants produits.

MATERIEL DE TRAVAIL

2 grandes éprouvettes, 1 bécher 250ml, 1 bouchon en caoutchouc à 1 trou, pipettes Pasteur, 1 bec Bunsen, 1 statif avec pinces et noix, glace, sel de cuisine.



REACTIFS

Petits déchets de bois sec.

MANIPULATIONS

Introduire des déchets de bois jusqu'à la moitié de la hauteur d'une éprouvette.

Sur bec Bunsen, chauffer une pipette Pasteur en son milieu pour la couder à angle droit. Introduire cette pipette dans le bouchon en caoutchouc. Préparer un bain réfrigérant : remplir un bécher de glace et ajouter du sel de cuisine. Avec une pince, fixer l'installation sur un statif selon la figure précédente.

Placer le bec Bunsen en-dessous de l'éprouvette contenant les déchets de bois et chauffer fortement durant environ 15 minutes.

Observer et enflammer les fumées s'échappant du tube collecteur, puis éteindre.

EXPLICATIONS

Le bois est constitué de cellulose. Celle-ci est décomposée à température élevée et en absence d'oxygène, l'oxygène présent dans l'éprouvette étant rapidement consommé. Les composés produits par réductions successives de la cellulose sont le charbon, qui reste dans l'éprouvette de départ, ainsi que des goudrons, partiellement entraînés dans l'éprouvette réceptrice, des terpènes (dont la thérébentine, huile essentielle du pin), composés organiques odorifères de structure complexe, comportant notamment des liaisons doubles $C=C$, du méthanol (CH_3OH ; alcool de bois, obtenu autrefois par la méthode présentée ici), ainsi que du méthane gazeux (CH_4) qui s'échappe de l'éprouvette réceptrice et qui peut être enflammé.

Au delà de la simple décomposition de la matière organique en composés plus simples, cette expérience démontre que le soleil peut stocker son énergie à long terme : la photosynthèse, dont l'élément moteur est la radiation solaire, permet la production de la biomasse végétale, dont le bois, à partir de dioxyde de carbone; cette biomasse végétale est un réservoir chimique d'énergie, capable de restituer celle-ci sous forme d'énergie thermique (chaleur). Le bois, et plus encore le charbon, lorsqu'ils sont brûlés, fournissent de la chaleur à l'environnement proche, et se dégradent en eau et en dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone ainsi produit peut alors être réinjecté dans le cycle de production (photosynthèse) puis de décomposition (respiration) de la matière végétale.

6. EXPERIENCES AVANCEES

Les expériences complémentaires proposées ici présentent les intérêts suivants :

- Synthèse, par estérification, de quelques arômes et parfums utilisés dans l'industrie alimentaire.
- Préparation, par sulfonation, d'un détergent synthétique ("syndet") ne présentant pas les inconvénients du savon (module 1, expérience 3.5).
- Production de fibre textile synthétique Rayon® à partir de la cellulose contenue dans le papier.
- Fabrication, selon des méthodes historiques, de quelques colorants utilisés dans l'industrie textile.

6.1 AROMES ET PARFUMS

TEMPS REQUIS

Environ 45 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Préparer quelques arômes et parfums alimentaires simples par réactions d'estérification entre des alcools et acides carboxyliques.

Certains des composés sont synthétisés instantanément. D'autres nécessitent un délai d'attente plus long; leurs caractéristiques odorantes ne pourront être mises en évidence qu'à l'issue des expériences de ce chapitre.

MATERIEL DE TRAVAIL

8 éprouvettes, 1 bécher 250ml, 1 cylindre gradué 10ml, pipettes Pasteur, 1 bec Bunsen, feuille d'aluminium.

REACTIFS

Méthanol (CH_3OH), éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 1-pentanol ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$), 1-octanol ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$), acide acétique (CH_3COOH) glacial (100%), acide butyrique ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), acide salicylique ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$), acide décanoïque ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$), acide sulfurique (H_2SO_4) concentré.

MANIPULATIONS

(1) **SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.**

Choisir, à partir de la table qui suit, 2 essences à synthétiser.

Préparer 2 éprouvettes et y introduire 4ml d'alcool et 4ml (liquide) ou 2g (solide) d'acide carboxylique. **Manipuler l'acide butyrique sous chapele** : celui-ci empest !

EXPLICATIONS

(1) La combinaison d'un alcool (R-OH) et d'un acide carboxylique ($\text{R}'\text{-COOH}$) produit un ester ($\text{R}'\text{-CO-O-R}$), pour autant que la réaction ait lieu en présence d'acide minéral. Il est intéressant de noter l'odeur des alcools et acides carboxyliques avant de démarrer la réaction d'estérification.

| éprouvette | alcool | acide carboxylique | essence produite |
|------------|--|--|------------------------|
| 1 | méthanol (CH ₃ OH) | acide salicylique (C ₇ H ₆ O ₃) | essence de Wintergreen |
| 2 | éthanol (C ₂ H ₅ OH) | acide acétique (CH ₃ COOH) | essence "fruité" |
| 3 | éthanol (C ₂ H ₅ OH) | acide butyrique (C ₄ H ₈ O ₂) | essence de pomme |
| 4 | éthanol (C ₂ H ₅ OH) | acide décanoïque (C ₁₀ H ₂₀ O ₂) | essence de raisin |
| 5 | 1-pentanol (C ₅ H ₁₁ OH) | acide acétique (CH ₃ COOH) | essence de banane |
| 6 | 1-pentanol (C ₅ H ₁₁ OH) | acide butyrique (C ₄ H ₈ O ₂) | essence d'abricot |
| 7 | 1-pentanol (C ₅ H ₁₁ OH) | acide salicylique (C ₇ H ₆ O ₃) | essence d'ananas |
| 8 | 1-octanol (C ₈ H ₁₇ OH) | acide acétique (CH ₃ COOH) | essence "fruité" |

(2) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Introduire, goutte à goutte, environ 2ml d'acide sulfurique concentré (environ 1 pipette Pasteur pleine; **attention : très corrosif !**) dans chacune des 2 éprouvettes. Agiter rapidement ces éprouvettes.

Si les 2 premières essences de la table ont été choisies, chauffer sur bec Bunsen un bécher d'eau, puis placer les 2 éprouvettes dans le bain d'eau chaude.

(3) Après quelques minutes, vérifier le parfum dégagé par les esters produits.

Si les éprouvettes ne sentent rien, les couvrir d'un morceau de papier d'aluminium et attendre (vérifier à l'issue de l'expérience, voire à la fin de la journée).

(2) Lorsque l'alcool et l'acide carboxylique réagissent, 1 molécule d'eau est produite par molécule d'ester. Quelques-uns des esters synthétisés dans cette expérience ne sont pas miscibles à l'eau et 2 phases superposées se forment : l'eau produite et, au-dessus, l'ester. L'acide sulfurique fait démarrer la réaction et agit également comme déshydratant. Si l'eau produite est éliminée (par déshydratation, ou ébullition comme dans le cas de l'expérience 3.2, ou par pipettage lorsque 2 phases sont produites), la réaction de production d'ester est favorisée : l'équilibre de la réaction est déplacé vers la droite.

(3) La réaction d'estérification entre les alcools et les acides carboxyliques n'est pas toujours instantanée; le temps nécessaire pour produire chaque ester illustre la disparité des vitesses de réaction pour des composés analogues.

Les esters sont couramment immiscibles à l'eau qui est produite lors de la réaction. Les esters synthétisés dans cette expérience sont relativement simples; ils sont utilisés dans l'industrie alimentaire pour parfumer/aromatiser les denrées peu coûteuses. En revanche, les essences délicates, telles que l'arôme et le parfum de fraise ou de café, ou encore les produits de parfumerie, nécessitent de complexes mixtures contenant de nombreux esters différents; l'arôme de fraise est le produit du mélange de plus de 100 substances, tandis que plus de 200 composés sont nécessaires pour recréer l'arôme de café.

Le grand problème lors de la préparation d'un parfum est de combiner correctement les différentes essences pour obtenir le mélange le plus subtil; cependant, la synthèse des esters à l'échelle industrielle conduit couramment à des produits secondaires qui, même lorsqu'ils sont présents en très faible concentration, parasitent le produit désiré par des odeurs marginales désagréables.

De nombreux esters ne possèdent cependant pas de propriétés odorantes. C'est par exemple le cas de l'aspirine (acide acétylsalicylique), ou des graisses animales et végétales que l'on utilise pour fabriquer du savon, par réaction inverse à l'estérification (réaction de saponification; voir l'expérience 3.5 du module 1, Transformations et Equilibres Chimiques), ainsi que de certains polymères synthétiques solides (les polyesters, dont le Glyptal[®] fabriqué à l'expérience 3.2 est un des exemples).

6.2 DETERGENT SYNTHETIQUE

TEMPS REQUIS

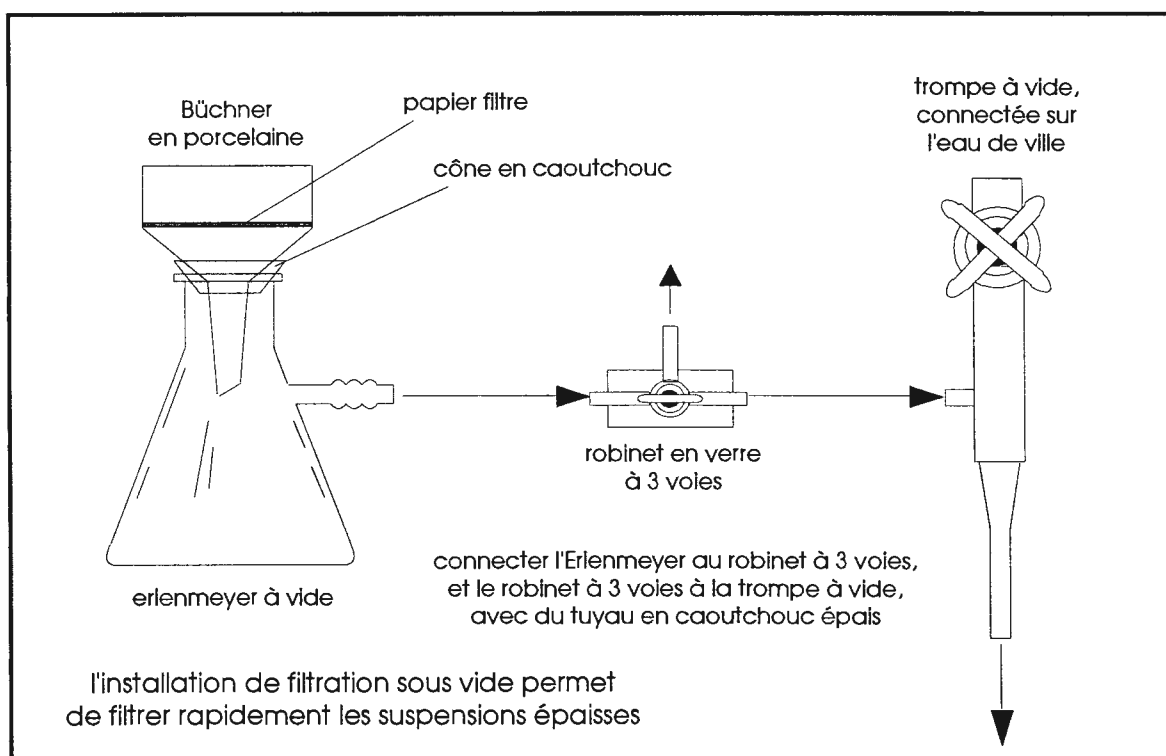
Environ 30 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Préparer du laurylsulfate de sodium par sulfonation du dodécanol; comparer les propriétés moussantes du détergent synthétique et du savon de Marseille.

MATERIEL

2 béchers 250ml, 1 baguette de verre, 1 cylindre gradué 50ml, 1 installation de filtration (entonnoir Büchner, cône en caoutchouc, erlenmeyer à vide, tuyau en caoutchouc), papiers filtre ronds, pipettes Pasteur, 4 éprouvettes.



REACTIFS

Dodécanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$), acide sulfurique (H_2SO_4) concentré, hydroxyde de sodium (NaOH) 6M, phénolphaléine 0.1%, chlorure de calcium ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), savon de Marseille.

MANIPULATIONS

(1) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Introduire approximativement 8g de dodécanol et 5ml d'acide sulfurique concentré (**attention : très corrosif !**) dans un bécher, ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine, agiter pour homogénéiser.

Introduire approximativement 15ml de solution d'hydroxyde de sodium dans un second bécher.

Verser très lentement la solution acide dans le bécher contenant l'hydroxyde de sodium, en agitant de manière constante, jusqu'à l'apparition d'une coloration rose (phénolphtaléine en milieu basique).

(2) Préparer l'installation de filtration selon la figure de la page précédente :

Munir l'entonnoir Büchner d'un papier filtre rond, l'humidifier légèrement avec de l'eau pour qu'il plaque sur le Büchner et ouvrir le robinet d'eau auquel l'installation est connectée, afin d'assurer un vide d'air dans l'erenmeyer (vérifier que le robinet en verre connecte l'erenmeyer à vide et la trompe à eau).

Filtrer la solution préparée ci-dessus. A l'issue de la filtration, ouvrir lentement le robinet en verre pour laisser l'air pénétrer dans l'installation, avant de démonter cette dernière.

Le filtrat, présent dans l'erenmeyer à vide, peut être éliminé.

(3) Introduire 20ml d'eau dans 4 éprouvettes; dans 2 de celles-ci, ajouter une spatule de chlorure de calcium et agiter pour dissoudre.

Dans les 2 éprouvettes d'eau pure, ajouter un peu de laurylsulfate de sodium, respectivement un flocon de savon de Marseille. Agiter vigoureusement les éprouvettes et observer.

Répéter l'opération avec les 2 éprouvettes contenant le chlorure de calcium.

EXPLICATIONS

(1) La réaction entre le dodécanol et l'acide sulfurique permet la formation d'acide dodécylsulfonique, où le groupe -OH du dodécanol est substitué par un groupe -SO₃H. Lorsque ce composé est neutralisé par l'hydroxyde de sodium, le proton du groupe -SO₃H est remplacé par Na⁺, pour former le dodécylsulfonate de sodium (laurylsulfate de sodium). Ce composé est formé d'une chaîne linéaire hydrophobe de 12 carbones (sur lesquels ne sont présents que des hydrogènes), à l'extrémité de laquelle le groupe fonctionnel -SO₃⁻Na⁺ hydrophile est présent.

(2) Cette opération de séparation permet de récupérer la suspension de laurylsulfate de sodium sur le filtre.

(3) Les eaux dures contiennent des cations Ca⁺² et, en moindre proportion, Mg⁺², qui, en présence de carbonates CO₃⁻², précipitent (formation de calcaire). En absence de ces ions, le savon et le détergent synthétique font mousser l'eau. En revanche, en présence de calcium, pour simuler une eau dure, le savon précipite sous forme insoluble dans l'eau, après avoir complexé les ions Ca⁺²; on n'observe dans ce cas pas de mousse. En revanche, le laurylsulfate de sodium mousse, car il n'est pas affecté par la présence des ions calcium et magnésium.

Les caractéristiques nettoyantes des agents tensio-actifs sont expliquées par leur ambivalence hydrophile/hydrophobe. La longue chaîne carbonée d'un agent nettoyant n'est pas soluble dans l'eau (hydrophobe), tandis que sa courte extrémité polaire ($-\text{COO}^-\text{Na}^+$ dans le cas du savon, $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ dans le cas du laurylsulfate de sodium) est soluble dans l'eau (hydrophile); en revanche, la chaîne hydrophobe est lipophile, c'est-à-dire attirée par les lipides, les graisses.

Lorsqu'on lave de la vaisselle, les agents tensio-actifs ont tendance à s'accumuler aux interfaces récipient-eau et eau-atmosphère, puisque tant le récipient que l'atmosphère sont moins polaires, donc moins hydrophiles (ou plus lipophiles) que l'eau. La partie hydrophobe des agents tensio-actifs dissout les graisses présentes sur la vaisselle.

Le même principe prévaut dans le cas de la lessive, des shampooings et des autres produits de nettoyage. Lorsque l'agent tensio-actif est fixé aux graisses, il les entraîne dans l'eau de lavage, son extrémité hydrophile y étant soluble.

La présence de calcaire dans les eaux dures fait précipiter le savon, qui se dépose sous forme de traces grises sur la vaisselle et le linge, ce qui va à l'encontre du but recherché. Dans ce cas, pour éviter cette précipitation, il est possible d'ajouter au détergent des phosphates, sous forme de triphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, qui complexent fortement les ions Ca^{+2} et Mg^{+2} et permettent au détergent d'agir entièrement en tant qu'agent nettoyant.

Les détergents synthétiques ne sont que peu affectés par les problèmes de précipitation dans les eaux dures. Des phosphates y étaient ajoutés afin de basifier suffisamment l'eau pour accroître l'efficacité du tensio-actif. Cette pratique a été interdite en Suisse en 1987, pour diminuer les problèmes d'eutrophisation des lacs, c'est-à-dire de surproduction de biomasse végétale. Cependant, l'utilisation massive de phosphates, ainsi que de nitrates, dans les engrais génère toujours de graves problèmes pour la santé des milieux aquatiques.

6.3 FIBRE SYNTHETIQUE RAYON[®]

TEMPS REQUIS

Environ 45 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Préparer des fibres synthétiques Rayon[®] à partir de cellulose contenue dans du papier.

MATERIEL DE TRAVAIL

2 béchers 250ml, 1 cylindre gradué 100ml, 1 cristalliseur, 1 installation de filtration (entonnoir Büchner, cône en caoutchouc, erlenmeyer à vide, tuyau en caoutchouc), papier filtre rond, pipettes Pasteur, baguette de verre, 1 seringue.

REACTIFS

Sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ammoniacque (NH_4OH) concentré, acide sulfurique (H_2SO_4) 0.5M, papiers Kleenex[®].

MANIPULATIONS

(1) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Préparer une solution saturée de sulfate de cuivre, en ajoutant le solide à approximativement 125ml d'eau dans un bécher, jusqu'à saturation (le sulfate de cuivre ne doit plus se dissoudre). Près de 40g sont nécessaires pour obtenir une solution saturée à température ambiante.

Ajouter goutte à goutte, en agitant, de l'ammoniaque (moins de 10ml devraient suffire) à cette solution saturée, jusqu'à la formation d'un précipité bleu-vert. Il est important de ne pas ajouter un excès d'ammoniac, sous peine de redissoudre le précipité (solution intensément bleu foncé).

(2) Préparer l'installation de filtration selon la figure de l'expérience précédente :

Munir l'entonnoir Büchner d'un papier filtre rond, l'humidifier légèrement avec de l'eau pour qu'il plaque sur le Büchner et ouvrir le robinet d'eau auquel l'installation est connectée, afin d'assurer un vide d'air dans l'erenmeyer (vérifier que le robinet de verre connecte l'erenmeyer et la trompe à eau). Filtrer la solution préparée ci-dessus, puis laver le précipité récupéré sur le filtre avec environ 50ml d'eau.

A l'issue de la filtration, ouvrir lentement le robinet en verre pour laisser l'air pénétrer dans l'installation, avant de démonter cette dernière. Le filtrat, contenant encore du cuivre en concentration élevée, est éliminé.

(3) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Récupérer le papier filtre et le précipité lavé et placer le tout dans un bécher; ajouter 2-3 papiers Kleenex[®] dans le bécher.

Ajouter 100ml d'ammoniac concentré et agiter durant une dizaine de minutes pour dissoudre la totalité du papier. Il peut être nécessaire d'ajouter encore une portion d'ammoniac en cours de solubilisation du papier.

EXPLICATIONS

(1) L'ammoniaque est un composé basique et complexant. Lorsque l'ammoniaque est ajouté en faible proportion, la solution se basifie et le cuivre précipite sous forme d'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bleu-vert; un nouvel ajout d'ammoniaque permet de complexer ce précipité ($\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4$). C'est ce nouveau composé, toujours insoluble, qui est utilisé dans la suite de l'expérience. En revanche, un excès d'ammoniac solubilise totalement le précipité en formant du $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$.

(2) La filtration sur Büchner permet de séparer rapidement un solide qui, dans des conditions normales de filtration sur entonnoir, colmaterait le filtre. Le vide appliqué permet un débit de solution rapide.

(3) Le papier filtre et les papiers Kleenex[®] sont constitués de cellulose. Ce polymère est insoluble dans l'eau, mais se dissout lentement, en milieu basique, en présence du précipité de cuivre préparé précédemment.

(4) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Introduire de la solution d'acide sulfurique dans un cristalliseur, sur une hauteur d'environ 1cm.

Remplir une seringue avec la solution visqueuse de papier dégradé.

Précautionneusement, mais assez rapidement, laisser couler un filet de solution visqueuse dans l'acide sulfurique, de manière continue, en décrivant des arcs de cercle pour former un long cordon.

Lorsque le cordon est entièrement blanc (quelques minutes sont nécessaires), le retirer du cristalliseur (porter des gants), le rincer précautionneusement à l'eau, puis le laisser sécher.

(4) En milieu acide, la cellulose est régénérée et redevient insoluble; elle peut être lavée à l'eau.

La cellulose est un long polymère de glucose (polysaccharide) présent dans les végétaux : le bois en contient jusqu'à 50%, alors que les fibres de coton sont de la cellulose presque pure.

L'homme ne possède pas les enzymes permettant de dégrader la cellulose en glucose, ce qui lui permettrait de se nourrir d'herbe ou de bois.

Le Rayon[®] est de la cellulose régénérée sous forme de longue fibre. Il représente la moins chère des fibres synthétiques produites pour l'industrie vestimentaire.

La production industrielle du Rayon[®] est différente de celle présentée ici. La cellulose végétale est traitée en milieu basique par l'hydroxyde de sodium et le sulfure de carbone, CS₂. Celui-ci est toxique et hautement inflammable.

Le produit de cette réaction est le xanthate de cellulose (nom commun : Viscose[®]). Le Rayon[®] est ensuite obtenu en traitant la Viscose[®] par l'acide sulfurique, dans une filière; lorsque la Viscose[®] est traitée par l'acide sulfurique au travers d'une fine fente, le Cellophane[®], film transparent utilisé pour protéger les aliments, est produit.

L'utilisation d'une filière ou d'une fente, préparées dans un métal noble, permet d'obtenir la Viscose[®] ou le Cellophane[®] sous forme d'un produit fini; la Viscose[®] est produite au-travers d'une filière contenant de nombreux trous, à la sortie desquels les fils sont directement tressés.

Les groupes fonctionnels -OH de la cellulose peuvent également être partiellement modifiés par des acides minéraux; la combinaison de cellulose végétale et d'acide nitrique conduit à la production de nitrocellulose, ou Celluloïd[®] (voir l'expérience 8.5).

Ce polymère synthétique présente la fâcheuse particularité de s'enflammer très rapidement; il était initialement utilisé comme support pour les émulsions photographiques, avant d'être remplacé par l'acétate de cellulose, obtenue par estérification de la cellulose.

6.4 COLORANTS TEXTILES

TEMPS REQUIS

Environ 60 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Préparer des colorants de différentes couleurs et teindre des tissus.

Le bleu indigo est l'un des pigments naturels les plus anciens utilisés par l'homme.

MATERIEL DE TRAVAIL

5 béchers 250ml, 1 grande éprouvette, 1 thermomètre, 1 baguette de verre, 1 bec Bunsen, bandes de coton, 1 rouleau de papier indicateur de pH, 1 sèche-cheveux.

REACTIFS

Indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$), naphthol AS ($C_{17}H_{13}NO_2$), naphthol AS-L3G ($C_{28}H_{26}N_2O_6Cl_2$), naphthol AS-SG ($C_{24}H_{18}N_2O_3$), o-nitroaniline ($C_6H_6N_2O_2$), p-nitroaniline ($C_6H_6N_2O_2$), acétate de sodium (CH_3COONa), hydroxyde de sodium (NaOH) 6M et solide, dithionite de sodium ($Na_2S_4O_4$), nitrite de sodium ($NaNO_2$), éthanol (C_2H_5OH), acide chlorhydrique (HCl) 1M.

MANIPULATIONS

(1) Préparer un bain-marie à 50°C. Dans une grande éprouvette, dissoudre 0.5g d'hydroxyde de sodium et 0.5g d'indigo dans 5ml d'eau; ajouter 20ml d'eau, agiter et chauffer l'éprouvette au bain-marie.

Après 1-2 minutes, ajouter lentement, en agitant, 0.7g de dithionite de sodium, puis laisser chauffer durant environ 10 minutes.

(2) Dans un grand bécher, ajouter 100ml d'eau et une pointe de spatule de dithionite de sodium; chauffer et agiter. Ajouter le contenu de l'éprouvette préparée précédemment à cette solution et y tremper quelques instants une bande de coton. Observer la coloration de ce tissu, le ressortir de la solution et le laisser sécher à l'air; observer la coloration durant quelques minutes.

EXPLICATIONS

(1) L'indigo est un composé organique de structure complexe, qui n'est soluble dans l'eau qu'en milieu basique. En présence de dithionite de sodium, l'indigo est réduit en un composé jaunâtre en solution. La réaction est plus rapide à chaud.

(2) Le coton s'imbibe de la solution d'indigo réduit, qui se fixe par adsorption sur les fibres; sa couleur est jaunâtre. Lorsque le tissu est sorti de la solution, l'oxygène présent dans l'air oxyde assez rapidement le composé jaunâtre en indigo bleu (c'est-à-dire sous la forme du composé initial, utilisé au point (1)). Le coton, lorsqu'il est sec, peut être lavé à l'eau savonneuse; il ne se décolore pas.

La réaction ci-dessus ne présenterait pas d'intérêt particulier, si le colorant initial, l'indigo, pouvait se fixer de lui-même sur les tissus; il suffirait en effet d'imbiber les tissus de ce pigment en solution, pour les teindre en bleu. Mais le pigment ne se fixerait pas irréversiblement sur le tissu; lors des lavages, le tissu déteindrait. Par cette méthode, qui consiste à réduire le pigment

en un composé qui pénètre profondément dans les fibres, puis à réoxyder celui-ci, la teinture se fixe fortement au tissu.

L'indigo est le plus ancien pigment textile répertorié; des tissus contenant ce colorant ont été découverts sur des corps momifiés datant de plus de 5000 ans. Il était extrait de l'indigotier, qui contient un précurseur de l'indigo. Ce précurseur, l'indican, est aisément oxydé par l'oxygène de l'air en indigo, en milieu basique; l'étape de réduction nécessaire à l'obtention d'un colorant facilement fixé était effectuée par fermentation réductrice dans des vases scellés. Aujourd'hui, l'indigo est largement utilisé dans l'industrie du blue-jeans.

(3) Introduire, dans 3 béchers, 2ml d'éthanol et 1 pointe de spatule de chacun des 3 naphthols (AS, AS-L3G, AS-SG); mélanger. Ajouter quelques gouttes de solution d'hydroxyde de sodium, agiter, puis ajouter 15ml d'eau.

Tremper 1 bande de coton dans chaque bécher; laisser les solution pénétrer dans les tissus (5-10 minutes; agiter de temps en temps).

A l'issue de cette opération, sécher les bandes de tissu avec un sèche-cheveux.

(4) Introduire, dans 2 grands béchers, 0.3g de chacune des 2 nitroanilines, 5ml d'acide chlorhydrique et 0.3g de nitrite de sodium; compléter à 100ml avec de l'eau, agiter pour dissoudre les composés et homogénéiser la solution.

Ajouter ensuite de l'acétate de sodium, jusqu'à la neutralisation de la solution (vérifier avec du papier indicateur de pH en cours d'adjonction de l'acétate).

(5) Immerger le tissu initialement imbibé de naphthol AS dans le bécher contenant la o-nitroaniline. Immerger les tissus initialement imbibés de naphthol AS-L3G et de naphthol AS-SG dans le bécher contenant la p-nitroaniline.

Ressortir les 3 bandes de tissu et les rincer à l'eau.

(3) Les naphthols, composés organiques aromatiques possédant un groupe fonctionnel alcool, sont partiellement solubilisés dans l'éthanol et déprotonés, par réaction acide-base, par l'hydroxyde de sodium. Le produit de cette déprotonation (naphtolate, avec groupe fonctionnel $-O^-$) s'adsorbe alors profondément sur les fibres du tissu imbibé.

(4) Les nitroanilines possèdent un groupe fonctionnel $-NH_2$ qui subit, en présence de nitrite, une transformation de diazotation, conduisant à la formation d'un sel de diazonium. La solution finale ne doit pas être acide pour permettre la formation du composé coloré lors de l'étape suivante.

(5) Les naphtolates adsorbés sur les fibres du tissu réagissent avec les sels de diazonium, pour former, par réaction de copulation diazoïque, des colorants azo. Les 3 bandes de coton devraient être colorées en rouge-orange, jaune vif, respectivement noir, si les réactions se sont déroulées correctement.

Les réactions de diazotation (formation du sel de diazonium) et de copulation diazoïque (combinaison entre le sel de diazonium et le naphtolate adsorbé sur le tissu) sont connues depuis plus d'une centaine d'années. De nombreux développements ont conduit à la préparation de textiles dans une gamme très vaste de coloris. Initialement, ces colorants étaient surnommés colorants à la glace, car la réaction de formation du sel de diazonium était effectuée en présence de glace, plutôt que d'eau, pour accroître le rendement.

De nombreuses variantes de préparation des colorants azo existent; elles sont cependant toutes basées sur le même principe réactionnel. A l'origine, le β -naphthol était utilisé pour teindre les tissus; cependant, son affinité pour le coton est faible et une multitude de naphthols, de structure relativement complexe et possédant une plus grande affinité pour ce tissu, ont été développés. On recense plusieurs milliers de colorants pour textiles relativement peu solubles dans l'eau, synthétisés selon la méthode de copulation diazoïque.

7. EXPERIENCES PRESENTEES DURANT LE COURS ET EXPERIENCES OPTIONNELLES

Dans ce chapitre sont décrites les expériences présentées durant le cours, ainsi que quelques expériences optionnelles en relation avec les notions enseignées. Certaines manipulations nécessitent plus de soins ou de temps que celles effectuées précédemment.

7.1 HYDROLYSE ET REACTION ACIDE-BASE

TEMPS REQUIS

Environ 10 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Mettre en évidence l'hydrolyse d'un composé organique, par l'intermédiaire du changement de coloration d'un indicateur acide-base.

MATERIEL DE TRAVAIL

1 bécher 250ml, 1 cylindre gradué 100ml, pipettes Pasteur.

REACTIFS

i-propanol (C_3H_7OH), chlorure de t-butyle (C_4H_9Cl), hydroxyde de sodium ($NaOH$) 0.1M, indicateur universel.

MANIPULATIONS

Introduire, dans un bécher, 100ml d'eau et 100ml de i-propanol. Ajouter 1 pipette Pasteur de chlorure de t-butyle; agiter pour homogénéiser, puis ajouter une dizaine de gouttes d'indicateur universel pour obtenir une coloration nette de la solution.

Ajouter 1 pipette Pasteur d'hydroxyde de sodium, agiter rapidement, puis observer.

EXPLICATIONS

Le chlorure de t-butyle est capable de capter l'ion hydroxyle OH^- de la base ajoutée, pour se transformer en t-butanol en libérant l'ion chlorure Cl^- . La coloration initiale (bleu-vert) est caractéristique d'une solution basique; en cours de réaction, le caractère basique diminue par consommation des hydroxydes et la solution modifie sa coloration, pour devenir orangée.

7.2 PRODUCTION DE METHANE ET D'ACETYLENE

TEMPS REQUIS

Environ 20 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Produire 2 gaz élémentaires et procéder à leur combustion.

MATERIEL DE TRAVAIL

1 petite éprouvette, 1 grande éprouvette, 1 cylindre gradué 10ml, 1 baguette de verre, pipettes Pasteur, ballons de baudruche, 1 bec Bunsen, 1 rouleau de papier indicateur de pH.

REACTIFS

Eau, carbure de calcium (CaC_2), acétate de sodium (CH_3COONa), hydroxyde de sodium (NaOH), acide chlorhydrique (HCl) 1M.

MANIPULATIONS

(1) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Introduire, dans une éprouvette, 2-3ml d'eau, ajouter 1-2 larges spatules de carbure de calcium.

Coiffer rapidement l'éprouvette avec un ballon de baudruche et observer.

(2) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Chauffer la pointe d'une pipette Pasteur sur bec Bunsen et, précautionneusement, approcher celle-ci de la surface du ballon. Après explosion, vérifier le pH de la solution contenue dans l'éprouvette.

(3) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Introduire, dans une grande éprouvette sèche, environ 7 spatules pleines d'acétate de sodium et 5 spatules d'hydroxyde de sodium (les 2 composés doivent être secs). Mélanger avec une baguette de verre, puis rapidement coiffer l'éprouvette avec un ballon de baudruche; chauffer précautionneusement sur bec Bunsen et observer.

(4) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Procéder comme avec le ballon d'acétylène : chauffer l'extrémité d'une pipette Pasteur et percer le ballon. Après combustion, ajouter goutte à goutte de la solution d'acide chlorhydrique et observer.

EXPLICATIONS

(1) Le carbure de calcium réagit par hydrolyse avec l'eau, pour former de l'hydroxyde de calcium (précipité blanc; $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et de l'acétylène. Ce composé (C_2H_2) est gazeux et gonfle le ballon.

(2) La chaleur apportée au ballon le perce et permet d'initier la réaction de combustion, c'est-à-dire d'oxydation, de la matière organique; l'acétylène réagit violemment avec l'oxygène de l'air, pour former, en explosant, le composé organique le plus oxydé, le dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau. Le pH de la solution dans l'éprouvette est basique, puisque de l'hydroxyde de calcium a été formé.

(3) Cette réaction transforme l'acétate de sodium en méthane (CH_4) et en carbonate de sodium (Na_2CO_3); le méthane gazeux gonfle le ballon.

(4) Contrairement à l'acétylène, le méthane n'explose pas mais brûle; sa manipulation est donc moins dangereuse. La combustion du méthane conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau. Lorsque l'acide chlorhydrique est ajouté, des bulles sont formées; elles proviennent de l'acidification du carbonate de sodium en

acide carbonique, se transforme en dioxyde de carbone et en eau.

L'acétylène est le composé organique le plus simple comportant une liaison triple entre 2 carbones. Cette synthèse est encore utilisée de nos jours dans les lampes de spéléologie. C'est également la méthode la plus répandue pour produire l'acétylène; le carbure de calcium est obtenu industriellement en faisant réagir le carbone (charbon) avec la chaux (oxyde de calcium) à 2000°C, ou en oxydant partiellement le méthane. L'acétylène est employé dans les chalumeaux et, lorsqu'il brûle avec de l'oxygène pur, sa flamme peut atteindre 2800°C. Le méthane est abondamment utilisé dans l'industrie chimique, comme l'un des composés de départ pour la production de substances plus complexes (acétylène, acide acétique, matières plastiques). Le gaz naturel extrait depuis 1983 de la mer du Nord contient environ 87% de méthane et 5% d'éthane, ce qui lui confère un pouvoir calorifique très élevé.

7.3 PREPARATION DE CAOUTCHOUC

TEMPS REQUIS

Environ 60 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Fabriquer du caoutchouc par condensation, polymérisation et précipitation. Contrairement à la méthode présentée ici, la méthode industrielle utilise du sulfure de carbone (toxique) pour la préparation de ce polymère synthétique.

MATERIEL DE TRAVAIL

1 bécher 250ml, 1 baguette de verre, 1 thermomètre, 1 bec Bunsen.

REACTIFS

Hydroxyde de sodium (NaOH), soufre (S), hydroxyde de magnésium (Mg(OH)₂), dichloroéthane (C₂H₄Cl₂).

MANIPULATIONS

(1) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Dans un bécher, introduire 10g d'hydroxyde de sodium et 150ml d'eau, puis agiter jusqu'à dissolution complète. Ajouter lentement 20 spatules pleines de soufre, en agitant et en chauffant sur bec Bunsen.

La dissolution du soufre est lente (environ 15 minutes, en agitant) et la solution passe du jaune pâle au brun sombre.

A l'issue de la transformation, éliminer éventuellement le soufre qui n'aurait pas réagi.

EXPLICATIONS

(1) Le soufre, en milieu basique, réagit avec les ions sodium Na⁺ pour former du polysulfure de sodium, dont la formule est NaS₄Na.

(2) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Chauffer cette solution à 60-70°C, ajouter 1 spatule d'hydroxyde de magnésium et agiter pour dissoudre au mieux ce dernier composé.

Ajouter lentement 25-30ml de dichloroéthane, par petites fractions (1-2ml), en agitant constamment et en vérifiant que la température n'excède pas 80°C (le cas échéant, diminuer la vitesse d'adjonction du dichloroéthane).

Continuer d'agiter la mixture durant environ 15 minutes, pour que la solution passe du brun sombre au brun clair et devienne turbide.

Refroidir la solution, observer la sédimentation du précipité au fond du bécher, puis éliminer lentement la solution surnageante et rincer longuement le précipité avec de l'eau.

En portant impérativement des gants (le caoutchouc a une odeur nauséabonde !), récupérer la masse, la compacter et la pétrir en forme de boule.

Le caoutchouc naturel est composé de poly-isoprène, substance produite par action enzymatique naturelle dans le latex de l'hévéa. Le latex d'autres arbres tropicaux fournit un poly-isoprène, le balata, dont les caractéristiques diffèrent de celles du caoutchouc. L'extraction du caoutchouc naturel n'est pas industriellement rentable et il est préférable de recourir à la synthèse pour produire le caoutchouc synthétique, qui est principalement utilisé par les manufacturiers de pneumatiques.

Le caoutchouc industriel n'a pas une composition identique à celui préparé dans cette expérience, car le mode de synthèse diffère; cependant, les propriétés physiques de ces élastomères (polymères élastiques) sont semblables à celles du caoutchouc naturel, qui possède également une composition différente.

La caractéristique principale des élastomères (il en existe toute une palette, dont le premier synthétisé fut le caoutchouc) réside dans leur structure non réticulée, c'est-à-dire dans l'absence de ponts entre les différentes chaînes du polymère, ce qui confère aux molécules une grande linéarité. Lorsqu'un élastomère est étiré, les polymères linéaires se placent en extension, puis retournent à leur configuration originelle contractée lorsque la tension n'est plus appliquée.

Dans le cas des pneumatiques, cependant, il est nécessaire de réticuler l'élastomère, en créant des ponts entre les polymères; ces ponts sont obtenus par vulcanisation (réaction entre le soufre élémentaire et l'élastomère).

(2) La réaction entre le dichloroéthane et le polysulfure de sodium est une réaction de condensation; le dichloroéthane perd ses 2 ions chlorure, le polysulfure de sodium perd ses 2 ions sodium (formation de chlorure de sodium, NaCl, sel de cuisine) et le produit de condensation est l'assemblage entre l'éthane et le polysulfure ($C_2H_4-S_4-C_2H_4-S_4-...$), se répétant à longue distance pour former le polymère caoutchouté. Si l'agitation est régulière et circulaire, il est possible de former directement une boule de caoutchouc dans le bécher. A certaines occasions (lorsque tout le dichloroéthane a été ajouté et que la solution n'est plus agitée), il est parfois possible de voir le caoutchouc précipiter à la surface de la solution, sédimenter, se couvrir de micro-bulles qui le font remonter à la surface, pour entraîner avec lui vers le fond du caoutchouc nouvellement formé.

7.4 PREPARATION ET COMBUSTION DE NITROCELLULOSE

TEMPS REQUIS

Préparation de la nitrocellulose : 1 jour avant; combustion : moins de 15 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Préparer de la nitrocellulose, à partir de boules de coton, puis procéder à sa combustion.

MATERIEL DE TRAVAIL

1 bécher 250ml, 1 cylindre gradué 100ml, 1 baguette de verre, 1 verre de montre, 1 cristalliseur, pipettes Pasteur, glace, sel de cuisine, 1 bec Bunsen.

REACTIFS

Boules de coton, acide sulfurique (H_2SO_4) concentré, acide nitrique (HNO_3) concentré.

MANIPULATIONS

(1) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Dans un bécher, mélanger 100ml d'acide sulfurique concentré et 50ml d'acide nitrique concentré (attention : **corrosifs**).

Ajouter 5-10 boules de coton et homogénéiser avec une baguette de verre.

Placer ce bécher dans un cristalliseur contenant un mélange réfrigérant glace/sel de cuisine et couvrir le bécher avec un verre de montre, durant 1 nuit.

(2) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Récupérer précautionneusement la nitrocellulose loin des sources de chaleur, la rincer abondamment à l'eau et laisser sécher. A l'écart, faire chauffer la pointe d'une pipette Pasteur, puis l'approcher précautionneusement de la nitrocellulose.

EXPLICATIONS

(1) Le coton est constitué de cellulose pure; la cellulose est un long polymère d'unités glucose (polysaccharide), qui contient, pour chaque glucose, 3 groupes fonctionnels alcool. En présence d'acide sulfurique, le polysaccharide est déshydraté (les groupements $-OH$ sont éliminés du polymère); l'acide nitrique permet ensuite de remplacer partiellement ces groupes par des groupes $-NO_2$. Le produit de cette réaction est la nitrocellulose (généralement 2 groupes nitro par unité de glucose).

(2) Les groupes $-NO_2$ présents sur le polymère sont extrêmement réactifs et la chaleur apportée par la pipette permet de décomposer rapidement et violemment (éclair et flammes) ce composé. Du dioxyde de carbone et de l'eau sont formés, mais également de l'azote N_2 , provenant de la combustion des groupes nitro.

Lorsque la cellulose est entièrement nitrée, c'est-à-dire lorsque tous les groupes $-OH$ sont remplacés par des groupes $-NO_2$, le composé obtenu (coton-poudre, fulmicoton, trinitrocellulose) est explosif. Les celluloses partiellement nitrées, comme la nitrocellulose produite ici, communément appelée Celluloïd[®] lorsqu'elle est mélangée à du camphre, sont moins inflammables que le coton-poudre, mais de nombreux accidents se sont produits. Les nitrocelluloses ont donc été remplacées par des esters de cellulose dans la production des plastiques à base de cellulose. L'avantage des explosifs tels la trinitrocellulose, la trinitrogly-

cérine (dynamite, obtenue par nitration totale de la glycérine en 1866 par le suédois Alfred Nobel), ou le trinitrotoluène (TNT), est que l'oxygène nécessaire à leur combustion est déjà disponible dans la molécule et que, par conséquent, le composé explose très rapidement.

7.5 SEPARATION DE PIGMENTS DANS DES EPICES

TEMPS REQUIS

Environ 1 heure.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Séparer des pigments dans différents épices, par chromatographie sur couche mince.

MATERIEL DE TRAVAIL

3 béchers 100ml, 6 éprouvettes, 3 verres de montre, 1 plaque de chromatographie sur couche mince (silice couchée sur feuille plastique), 1 cylindre gradué 10ml, 1 petit entonnoir, papiers filtre, pipettes Pasteur, 1 lampe U.V.

REACTIFS

Paprika, poivre de cayenne, poudre de piments chili, dichlorométhane (CH_2Cl_2), éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), éther ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$).

MANIPULATIONS

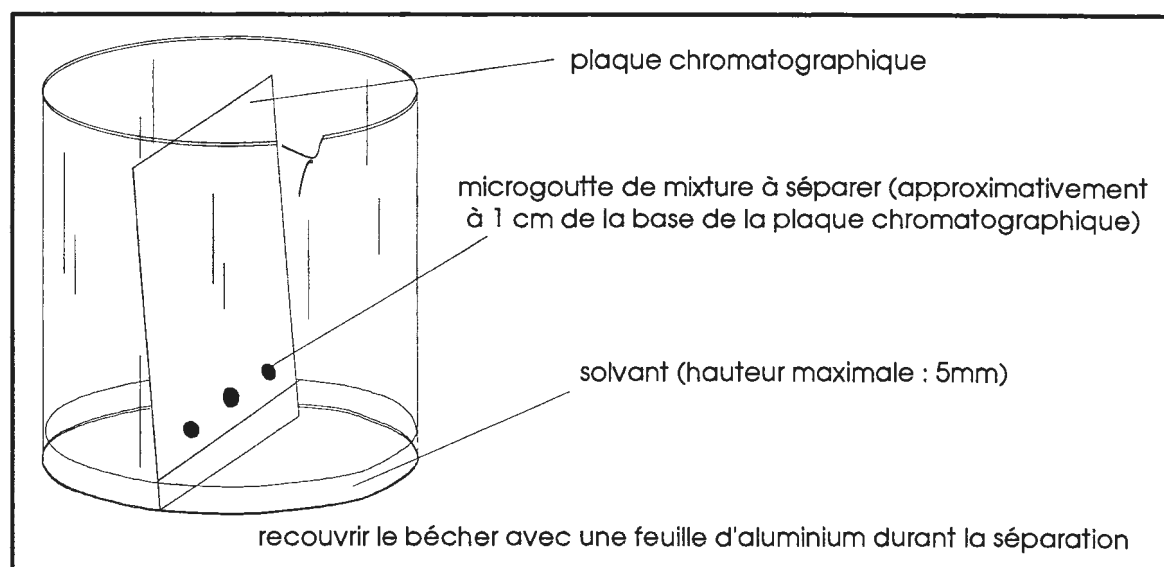
(1) Dans 3 éprouvettes, introduire environ 0.5g de paprika, de poivre de cayenne, respectivement de poudre de chili.

Ajouter 10ml de dichlorométhane et agiter quelques minutes.

Filter ces solutions sur papier filtre et récupérer les 3 filtrats dans des éprouvettes.

EXPLICATIONS

(1) Le dichlorométhane solubilise un certain nombre de substances présentes dans les épices. Parmi celles-ci, on trouve le β -carotènescarotène, la capsanthine, la capsorubine et la capsaïcine. L'étape de filtration permet d'éliminer les composés non solubles dans le solvant organique.



(2) Dans 3 béchers, introduire du dichlorométhane, de l'éthanol, respectivement de l'éther (éviter les sources de chaleur), sur une hauteur de 5mm approximativement. Découper 3 bandes dans une plaque de chromatographie sur couche mince; ces bandes doivent avoir des dimensions légèrement inférieures à celles des béchers. A 1cm de la base inférieure de chaque bande, déposer 1 microgoutte des 3 solutions obtenues précédemment; prélever un volume minimal de ces solutions avec une pipette Pasteur et déposer ce volume par capillarité sur les bandes.

Introduire précautionneusement ces 3 bandes dans les 3 béchers (voir la figure de la page précédente), recouvrir les béchers d'un verre de montre et observer.

Sortir les bandes des béchers lorsque les solvants ont migré jusqu'au bord supérieur de celles-ci et les laisser sécher.

Sous lumière atténuée, éclairer les bandes avec une lampe U.V. (ne pas regarder directement la source de lumière) et noter avec un crayon l'emplacement des taches qui apparaissent.

Les méthodes chromatographiques sont couramment utilisées dans les laboratoires de chimie, de biochimie, de biologie et de pharmacie pour séparer et identifier des espèces contenues dans un mélange. Les supports chromatographiques peuvent être des couches minces ou des colonnes.

Dans tous les cas, le principe de la séparation est de laisser migrer un solvant (qui peut également être un gaz) le long du support chromatographique. Il existe des centaines de types de supports dans le commerce, à sélectionner en fonction des composés que l'on désire séparer. Les substances qui ne possèdent aucune affinité pour le solvant ne migrent pas et se retrouvent à l'emplacement de départ à l'issue de l'expérience; les substances qui, au contraire, ne possèdent aucune affinité pour la phase chromatographique, migrent à la même vitesse que le solvant et se retrouvent sur le front du solvant à l'issue de l'expérience.

La subtilité d'une expérience chromatographique réside dans le choix de la phase chromatographique et du solvant adéquats, permettant de répartir uniformément les substances à séparer le long du support chromatographique.

Dans le cas de la séparation des pigments contenus dans les épices, le moyen permettant d'identifier les composés individuels consisterait à faire subir la même séparation à des échantillons ne contenant que les espèces supposées (par exemple, déposer une tache de β -carotènescarotène pur à côté d'une tache d'extrait d'épice, pour identifier ce composé).

(2) A l'issue de l'expérience, chaque tache initiale s'est subdivisée en plusieurs taches qui se répartissent le long de la bande. Chaque tache initiale contient les substances actives et colorantes des épices; ces substances ont chacune une affinité particulière pour la bande de chromatographie et une affinité particulière pour le solvant. Les différences d'affinité substance/bande chromatographique/solvant permettent donc de séparer ces substances. On constate d'une part que les 3 épices ne contiennent pas toutes les mêmes substances et, d'autre part, que les substances présentes dans une épice ne migrent pas de manière identique dans les 3 solvants.

Les composés qui ne peuvent être visualisés directement sur les bandes chromatographiques à l'issue de la séparation apparaissent sous éclairage U.V., car ils contiennent des liaisons doubles C=C, qui sont sensibles à cette lumière. Un autre moyen simple de visualisation consiste à exposer la bande chromatographique sèche à des vapeurs d'iode, qui colorent sélectivement les taches présentes.

7.6 OXYDATION DE LA GLYCERINE

TEMPS REQUIS

Environ 10 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Procéder à la combustion rapide de la glycérine, avec production de flammes et fumées.

MATERIEL DE TRAVAIL

1 capsule en porcelaine, pipettes Pasteur.

REACTIFS

Permanganate de potassium (KMnO_4), glycérine ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), acide chlorhydrique (HCl) 1M.

MANIPULATIONS

(1) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Placer, dans une capsule en porcelaine, du permanganate de potassium, en forme de cône (environ 10g).

Ajouter 10 gouttes de glycérine au sommet de ce cône, puis se reculer, attendre et observer.

(2) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique sur le résidu de réaction contenu dans la capsule et observer.

EXPLICATIONS

(1) Le permanganate est un oxydant puissant des alcools. La glycérine est un composé contenant 3 groupes alcool. Après moins d'une minute, elle est totalement oxydée en dioxyde de carbone gazeux (CO_2 , bulles), en eau et en carbonate de potassium (K_2CO_3), tandis que le permanganate (MnO_4^-) est réduit en oxyde de manganèse (Mn_2O_3). Cette réaction est violente et fortement exothermique, mais ne démarre pas instantanément, car le permanganate n'est pas soluble dans la glycérine; l'interface entre la phase solide et la phase liquide réagit lentement et fournit l'énergie thermique nécessaire pour amorcer la réaction à l'échelle macroscopique.

(2) L'acide chlorhydrique permet de mettre en évidence le carbonate de potassium formé lors de l'oxydation de la glycérine. En effet, le carbonate réagit avec l'acide pour former de l'acide carbonique, qui se dissocie en eau et en dioxyde de carbone.

La réactivité des composés solides est grandement ralentie par rapport aux réactions effectuées en solution. En effet, en solution et plus encore en milieu gazeux, les composés ont une grande liberté de mouvement, ce qui leur permet de se déplacer rapidement, notamment vers leurs partenaires de réaction; en milieu solide, les réactifs diffusent à une vitesse beaucoup plus faible.

7.7 OXYDATION-REDUCTION ET REACTIONS COLOREES

TEMPS REQUIS

Environ 15 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Oxyder du glucose en milieu basique, en présence de 2 indicateurs d'oxydation-réduction.

MATERIEL DE TRAVAIL

2 erlenmeyers 250ml, 1 cylindre gradué 100ml, pipettes Pasteur.

REACTIFS

Glucose ($C_6H_{12}O_6$), hydroxyde de sodium (NaOH), indigo carmin 1%, bleu de méthylène.

MANIPULATIONS

(1) Dans un erlenmeyer, introduire 2-3 spatules de glucose, 2-3 spatules d'hydroxyde de sodium et 100-150ml d'eau. Agiter pour dissoudre et homogénéiser.

Ajouter 5ml de solution d'indigo carmin, homogénéiser et observer.

Lentement agiter l'erlenmeyer et observer. Agiter vigoureusement l'erlenmeyer et observer. Laisser reposer l'erlenmeyer et observer.

EXPLICATIONS

(1) En milieu basique, le glucose est oxydé par l'indigo carmin qui se réduit, colorant la solution en jaune pâle. Lorsque l'erlenmeyer est agité lentement, un peu d'oxygène de l'air se dissout dans la solution et oxyde partiellement l'indigo carmin préalablement réduit, ce qui colore la solution en rouge. Lorsque l'erlenmeyer est agité plus fortement, plus d'oxygène est introduit dans la solution, ce qui permet l'oxydation complète de l'indigo carmin, avec coloration verte de la solution. Si la solution n'est pas agitée, l'oxydation-réduction entre l'indigo carmin et le glucose reprend et la solution redevient jaune. Ces réactions représentent une compétition entre le glucose, réducteur de l'indigo carmin, et l'oxygène, qui est son oxydant; l'agitation laisse prédominer la réaction d'oxydation, tandis que la non agitation favorise la réaction de réduction.

(2) Dans un erlenmeyer, introduire 3-4 spatules de glucose, 2 spatules d'hydroxyde de sodium et 70-80ml d'eau. Agiter pour dissoudre et homogénéiser.

Ajouter 1 petite pointe de spatule de bleu de méthylène et observer.

Agiter vigoureusement pour homogénéiser et observer. Attendre et observer. Agiter à nouveau vigoureusement et observer.

(2) Le principe de la réaction est identique à celui de la réaction précédente : le glucose, en milieu basique, s'oxyde en réduisant le bleu de méthylène, le transformant en un composé non coloré, le leuco-bleu de méthylène. L'agitation de la solution introduit de l'oxygène, qui réoxyde ce leuco-bleu de méthylène en bleu de méthylène avec recoloration de la solution. Lorsque l'agitation cesse, le glucose réduit à nouveau le bleu de méthylène et ainsi de suite.

7.8 POLARITE, MISCIBILITE ET SOLUBILITE DES COMPOSES ORGANIQUES

TEMPS REQUIS

Environ 30 minutes

BUTS DE L'EXPERIENCE

Démontrer, par quelques expériences simples, les différences de polarité, de miscibilité et de solubilité de quelques composés organiques typiques.

MATERIEL DE TRAVAIL

11 éprouvettes, 1 cylindre gradué 10ml.

REACTIFS

Eau, hexane (C_6H_{14}), éther ($C_2H_5OC_2H_5$), méthanol (CH_3OH), éthanol (C_2H_5OH), n-propanol (C_3H_7OH), n-butanol (C_4H_9OH), iode (I_2), β -naphтол ($C_{10}H_7OH$), hydroxyde de sodium (NaOH), acide sulfurique (H_2SO_4) concentré.

MANIPULATIONS

(1) Introduire 5ml d'eau et 5ml d'hexane dans une éprouvette; agiter et observer.

Introduire 5ml d'eau et 5ml d'éther dans une éprouvette; agiter et observer.

Introduire 5ml d'hexane et 5ml d'éther dans une éprouvette; agiter et observer.

EXPLICATIONS

(1) L'eau est un solvant possédant une grande polarité; à l'inverse, l'hexane est un solvant apolaire. Ces 2 solvants sont donc immiscibles; de surcroît, l'hexane est moins dense que l'eau; on observe donc 2 phases, l'hexane étant au-dessus de l'eau. L'éther a une structure semblable à l'eau (chaque hydrogène de l'eau est remplacé par un groupe éthyle $-C_2H_5$), mais est nettement moins polaire; par conséquent, 2 phases se forment, l'éther étant au-dessus de l'eau. Inversement, l'éther est suffisamment peu polaire pour être miscible à l'hexane; dans

(2) Introduire 5ml d'eau dans 4 éprouvettes, puis dans chacune d'elles 5ml de, respectivement, méthanol, éthanol, n-propanol et n-butanol. Agiter et observer.

(3) Introduire 5ml d'hexane et 5ml de méthanol dans une éprouvette; agiter et observer.

Introduire 5ml d'hexane et 5ml de n-butanol dans une éprouvette; agiter et observer.

(4) Introduire 5ml d'eau et quelques cristaux d'iode dans une éprouvette; agiter pour dissoudre et homogénéiser.

Ajouter 5ml d'éther, agiter et observer.

(5) Introduire 10ml d'eau dans une éprouvette; ajouter 1 pointe de spatule de β -naphтол, agiter et observer.

Ajouter 1 granulé d'hydroxyde de sodium, agiter pour dissoudre et homogénéiser (éventuellement chauffer légèrement) et observer.

Ajouter goutte à goutte de l'acide sulfurique, agiter et observer.

ce cas, une seule phase est observée (mélange intime des 2 solvants).

(2) Ces alcools linéaires ont une structure semblable à l'eau (1 hydrogène de l'eau est remplacé par un groupe méthyle $-\text{CH}_3$, éthyle $-\text{C}_2\text{H}_5$, n-propyle $-\text{C}_3\text{H}_7$ et n-butyle $-\text{C}_4\text{H}_9$). Leur polarité décroît en fonction du nombre de carbones présents sur la molécule; plus ce nombre est grand et moins l'alcool ressemble à l'eau, donc moins la molécule est polaire. On remarque que les 3 premiers alcools sont suffisamment polaires pour être miscibles à l'eau (formation d'une seule phase), tandis que le n-butanol possède déjà une chaîne carbonée suffisamment longue pour ne plus être soluble dans l'eau (apparition de 2 phases, le n-butanol au-dessus de l'eau).

(3) Puisque le n-butanol est beaucoup moins polaire que le méthanol et que l'hexane est apolaire, le méthanol n'est pas miscible à l'hexane (2 phases; le méthanol, plus dense, est en-dessous de l'hexane). Le n-butanol et l'hexane ne forment qu'une seule phase.

(4) L'iode est soluble dans l'eau et colore ce solvant; cependant, l'iode est encore plus soluble dans l'éther, de polarité plus faible (voir le point (1)). En agitant l'éprouvette, on permet le transfert de l'iode vers la phase étherée; ce principe d'extraction liquide-liquide est largement utilisé pour séparer des composés dissous en fonction de leur polarité.

(5) Le β -naphтол contient 1 groupe fonctionnel alcool, mais n'est pas soluble dans l'eau, car il comporte trop de carbones (2 cycles aromatiques accolés). En milieu basique, le proton présent sur ce groupe alcool est consommé (réaction acide-base) et le β -naphтол est transformé en β -naphтолate (R-O^-); ce composé est soluble dans l'eau. En revanche, lorsque la solution est acidifiée, le β -

naphtolate est reprotoné et redevient insoluble.

7.9 OXYDATION DES ALCOOLS, ALDEHYDES ET CETONES

TEMPS REQUIS

Environ 15 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Démontrer l'oxydabilité des alcools, aldéhydes et cétones, par le permanganate de potassium.

MATERIEL DE TRAVAIL

4 éprouvettes, 1 cylindre gradué 10ml, pipettes Pasteur.

REACTIFS

Ethanol (C_2H_5OH), t-butanol ($(CH_3)_3COH$), acétone (CH_3COCH_3), formaldéhyde (H_2CO), permanganate de potassium ($KMnO_4$) 0.01M, acide sulfurique (H_2SO_4) concentré, dichromate d'ammonium ($(NH_4)_2Cr_2O_7$).

MANIPULATIONS

(1) Introduire 10ml d'éthanol dans une éprouvette; ajouter 1 pointe de spatule de dichromate d'ammonium et quelques gouttes d'acide sulfurique. Agiter pour dissoudre et homogénéiser, puis observer.

(2) Introduire 10ml de t-butanol dans une éprouvette; ajouter 1 petite pointe de spatule de dichromate d'ammonium et quelques gouttes d'acide sulfurique. Agiter pour dissoudre et homogénéiser (éventuellement chauffer légèrement), puis observer.

(3) Introduire 10ml de formaldéhyde, 5ml de solution de permanganate de potassium et quelques gouttes d'acide sulfurique dans une éprouvette. Agiter et observer.

EXPLICATIONS

(1) Le dichromate (solution orangée) est un oxydant puissant qui peut oxyder l'éthanol en éthanal (aldéhyde avec groupe $HC=O$ à la place du groupe H_2C-OH de l'alcool). L'oxydation conduit à la formation d'acide acétique (acide carboxylique avec groupe $O=C-OH$). Durant l'oxydation de l'alcool, le dichromate se réduit en Cr^{+3} , qui colore la solution en vert.

(2) Bien que le dichromate soit un oxydant puissant, il ne peut réagir avec le groupe fonctionnel $C-OH$ du t-butanol. En effet, ce groupe est présent sur un carbone qui ne contient aucun hydrogène (le carbone central de la molécule porte 3 groupes méthyle ($-CH_3$) et le groupe alcool); par conséquent, l'oxydation ne peut avoir lieu et la solution reste orangée.

(3) Le permanganate est lui aussi un oxydant puissant, qui réagit avec la formaldéhyde pour l'oxyder en acide formique (l'un des hydrogènes présents sur le groupe $H_2C=O$

(4) Introduire 10ml d'acétone, 5ml de solution de permanganate de potassium et quelques gouttes d'acide sulfurique dans une éprouvette. Agiter et observer.

est remplacé par un groupe -OH, pour former HCOOH); le permanganate (Mn^{+7}) se réduit en Mn^{+4} , qui brunit la solution, et en Mn^{+2} , incolore.

(4) Bien que le permanganate soit un oxydant puissant, il ne peut réagir avec le groupe fonctionnel C=O de l'acétone. En effet, ce carbone ne porte aucun hydrogène et l'oxydation ne peut pas avoir lieu; la solution ne se décolore par conséquent pas.

Ces tentatives d'oxydation d'alcools, aldéhydes et cétones indiquent que 2 paramètres sont nécessaires pour qu'un carbone puisse être oxydé. D'une part, il est nécessaire d'utiliser un oxydant puissant (permanganate de potassium, se réduisant en Mn^{+2} incolore; dichromate d'ammonium, se réduisant en Cr^{+3} vert). D'autre part, le carbone concerné par l'oxydation doit obligatoirement porter au minimum 1 atome d'hydrogène.

Dans le cas de l'oxydation des alcools, l'atome d'hydrogène sera perdu (s'il existe) et la liaison alcool C-OH sera remplacée par une liaison aldéhyde ou cétone C=O. Si l'alcool comporte 2 atomes d'hydrogènes remplaçables, le second atome d'hydrogène sera ensuite éventuellement perdu et remplacé par un groupe -OH, avec formation d'un acide carboxylique.

Dans le cas de l'oxydation des aldéhydes, l'atome d'hydrogène sera perdu et un groupe -OH sera ajouté à sa place sur le carbone portant la liaison aldéhyde C=O. En revanche, les cétones, qui portent une liaison C=O comme les aldéhydes, ne peuvent être oxydées selon ces mécanismes, car aucun atome d'hydrogène n'est présent sur le carbone C=O.

8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES, SUBSTANCES CHIMIQUES ET PRODUITS COURANTS UTILISES

8.1 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES DE NIVEAU SECONDAIRE I

N. Furer, B. Weber; **Approche du Monde de la Chimie** (1989); Editions LEP, Lausanne (Suisse).
M. Cosandey; **Laboratoire de Chimie "Do It Yourself"** cours 571N et 779 (1986, 1988); Centre de Perfectionnement et de Formation Complémentaire, Lausanne (Suisse).

REFERENCES DE NIVEAU CHIMIE GENERALE

K. Hutton; **Comprendre la Chimie** (1973); Marabout Université, Verviers (Belgique).
P. Depovere; **La Chimie Exocharmique** (1993); De Boeck-Wesmael; Bruxelles (Belgique).
B. Selinger; **Chemistry in the Marketplace**, 4th edition (1989); Harcourt Brace Jovanovich, Sydney (Australia).
C.L. Borgford, L.R. Summerlin; **Chemical Activities, Teacher Edition** (1988); American Chemical Society, Washington (U.S.A.).
L.R. Summerlin, J.L. Ealy; **Chemical Demonstrations, a Source Book for Teachers, vol. 1**, 2nd edition (1988); American Chemical Society, Washington (U.S.A.).
L.R. Summerlin, C.L. Borgford, J.L. Ealy; **Chemical Demonstrations, a Source Book for Teachers, vol. 2**, 2nd edition (1988); American Chemical Society, Washington (U.S.A.).
R. Bourgeois, G. Dupraz; **Les Matières Plastiques : Polymères Organiques** (1992); Fédération des Ecoles Techniques, Genève (Suisse).

REFERENCES DE NIVEAU PROPEDEUTIQUE

J.J.R. Frausto da Silva, R.J.P. Williams; **The Biological Chemistry of the Elements** (1991); Clarendon Press, Oxford (G.B.).
N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens; **Organic Chemistry**, 2nd edition (1976); Worth Publishers, New York (U.S.A.).
A. Streitwieser, C.H. Heathcock; **Introduction to Organic Chemistry**, 3rd edition (1985); Macmillan, New York (U.S.A.).
B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J.D. Watson; **Molecular Biology of the Cell** (1983); Garland, New York (U.S.A.).
L. Stryer; **Biochemistry** (1981); Freeman, New York (U.S.A.).
Journal of Chemical Education.
Handbook of Chemistry and Physics, 73rd edition (1992-1993); CRC Press, Boca Raton (U.S.A.).

8.2 SUBSTANCES CHIMIQUES ET PRODUITS COURANTS UTILISES

La liste qui suit contient toutes les substances chimiques utilisées dans les expériences de base et optionnelles de ce cours. Les produits courants sont décrits à la suite des substances chimiques.

Les indications apportées pour la préparation de solutions de concentrations voulues ne sont, dans la plupart des cas, que semi-quantitatives (masses et volumes arrondis).

La toxicité des substances chimiques, selon les directives de la communauté européenne et les directives suisses, ainsi que leur mode d'élimination, sont indiqués pour chaque substance sous forme de pictogrammes. Leur signification est donnée à la fin de ce chapitre.

ACETATE DE SODIUMCH₃COONa

référence 3.2, 6.4, 7.2
 état solide
 masse moléculaire 82.03(g/mol)

ACETONE

diméthylcétone

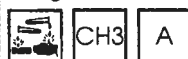
2-propanone

CH₃COCH₃

référence 7.9
 état liquide
 masse moléculaire 58.08(g/mol)
 densité 0.79(g/ml)

ACIDE ACETIQUE

acide éthanoïque

CH₃COOH

référence 6.1
 état liquide
 masse moléculaire 60.05(g/mol)
 densité 1.05(g/ml)

ACIDE BUTYRIQUE

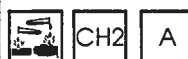
acide butanoïque

C₃H₇COOH

référence 6.1
 état liquide
 masse moléculaire 88.12(g/mol)
 densité 0.96(g/ml)

ACIDE CHLORHYDRIQUE

HCl

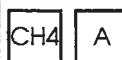


référence 6.4, 7.2, 7.6
 état gaz
 masse moléculaire 36.46(g/mol)
 concentration 7.7(mol/l) (25%, 1.12(g/ml))

solution 1M : ajuster 13ml HCl à 100ml avec H₂O

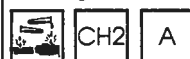
ACIDE DECANOIQUE

acide caprique

C₉H₁₉COOH

référence 6.1

état solide
 masse moléculaire 172.27(g/mol)

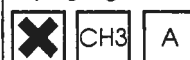
ACIDE NITRIQUEHNO₃

référence 7.4
 état gaz
 masse moléculaire 63.01(g/mol)
 concentration 14.4(mol/l) (65%, 1.40(g/ml))

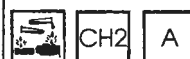
solution concentrée : utiliser tel quel

ACIDE SALICYLIQUE

acide 2-hydroxybenzoïque

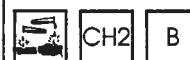
C₇H₆O₃

référence 6.1
 état solide
 masse moléculaire 138.12(g/mol)

ACIDE SULFURIQUEH₂SO₄

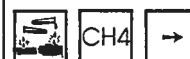
référence 6.1, 6.2, 6.3, 7.4, 7.8, 7.9
 état gaz
 masse moléculaire 98.08(g/mol)
 concentration 18.2(mol/l) (97%, 1.84(g/ml))

solution concentrée : utiliser tel quel
 solution 0.5M : ajuster 5.5ml H₂SO₄ à 200ml avec H₂O

AMMONIAQUENH₄OH

référence 6.3
 état (ammoniac NH₃) gaz
 masse moléculaire (NH₃) 17.03(g/mol)
 masse moléculaire (NH₄OH) 35.05(g/mol)
 concentration 12.7(mol/l) (24%, 0.9(g/ml))

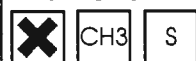
solution concentrée : utiliser tel quel

ANHYDRIDE PHTHALIQUEC₈H₄O₃

référence 3.2
 état solide
 masse moléculaire 166.14(g/mol)

BLEU DE METHYLENE

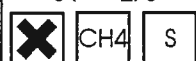
chlorure de 3,9-bisdiméthylaminophé-
nazothionium
 $C_{16}H_{18}N_3S$



référence 7.7
état solide
masse moléculaire 319.86(g/mol)

n-BUTANOL

alcool n-butylique
 $CH_3(CH_2)_3OH$



référence 7.8
état liquide
masse moléculaire 74.12(g/mol)
densité 0.81(g/ml)

t-BUTANOL

tert-butanol
2-méthyl-2-propanol
 $(CH_3)_3COH$



référence 7.9
état liquide
masse moléculaire 74.12(g/mol)
densité 0.79(g/ml)

CARBURE DE CALCIUM

CaC_2



référence 7.2
état solide
masse moléculaire 64.10(g/mol)

CHARBON ACTIF

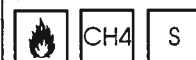
C



référence 5.2
état solide
masse moléculaire 12.00(g/mol)

CHLORURE DE t-BUTYLE

2-méthyl-2-chloropropane
 $(CH_3)_3CCl$

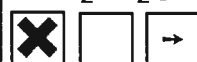


référence 7.1
état liquide
masse moléculaire 92.57(g/mol)

densité 0.84(g/ml)

CHLORURE DE CALCIUM

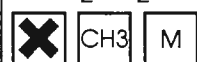
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$



référence 6.2
état solide
masse moléculaire 147.02(g/mol)

CHLORURE DE COBALT

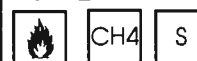
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$



référence 3.1
état solide
masse moléculaire 237.93(g/mol)

CYCLOHEXANE

C_6H_{12}



référence 3.3
état liquide
masse moléculaire 84.16(g/mol)
densité 0.78(g/ml)

1,2-CYCLOHEXANEDIOL

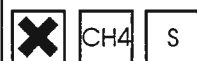
$C_6H_{12}O_2$



référence 3.3
état solide
masse moléculaire 116.16(g/mol)

CYCLOHEXANOL

$C_6H_{12}O$



référence 3.3
état liquide
masse moléculaire 100.16(g/mol)
densité 0.96(g/ml)

CYCLOHEXENE

C_6H_{10}



référence 3.3
état liquide
masse moléculaire 82.15(g/mol)
densité 0.81(g/ml)

1,2-DICHLOROETHANE

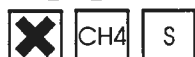
chlorure d'éthylène

 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 

référence 7.3
 état liquide
 masse moléculaire 98.96(g/mol)
 densité 1.24(g/ml)

DICHLOROMETHANE

chlorure de méthylène

 CH_2Cl_2 

référence 7.5
 état liquide
 masse moléculaire 84.93(g/mol)
 densité 1.33(g/ml)

DICHROMATE D'AMMONIUM $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 

référence 7.9
 état solide
 masse moléculaire 252.06(g/mol)

DITHIONITE DE SODIUM

hydrosulfite de sodium

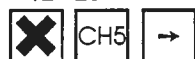
hyposulfite de sodium

 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 

référence 6.4
 état solide
 masse moléculaire 174.11(g/mol)

DODECANOL

alcool laurylique

 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ 

référence 6.2
 état solide
 masse moléculaire 186.32(g/mol)

ETHANOL

alcool éthylique

 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 

référence 6.1, 6.4, 7.5, 7.8, 7.9
 état liquide
 masse moléculaire 46.07(g/mol)

densité 0.79(g/ml)

ETHER

diéthyléther

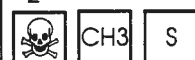
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 

référence 7.5, 7.8
 état liquide
 masse moléculaire 74.12(g/mol)
 densité 0.71(g/ml)

FORMOL

méthanal

formaldéhyde

 H_2CO 

référence 7.9
 état liquide
 masse moléculaire 30.03(g/mol)
 concentration 13.1(mol/l) (36.5%, 1.08(g/ml))

GLUCOSE

dextrose

 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 

référence 7.7
 état solide
 masse moléculaire 180.16(g/mol)

GLYCERINE

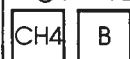
1,2,3-propanetriol

 $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ 

référence 3.2, 7.6
 état liquide
 masse moléculaire 92.11(g/mol)
 densité 1.26(g/ml)

HEXANE C_6H_{14} 

référence 7.8
 état liquide
 masse moléculaire 86.18(g/mol)
 densité 0.66(g/ml)

HYDROXYDE DE MAGNESIUM $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 

référence 7.3

état solide
 masse moléculaire 58.32(g/mol)

HYDROXYDE DE SODIUM

NaOH



référence 6.2, 6.4, 7.1, 7.2, 7.3, 7.7, 7.8
 état solide
 masse moléculaire 40.00(g/mol)

solution 6M : ajuster 24g NaOH à 100ml avec H₂O
 solution 0.1M : ajuster 0.4g NaOH à 100ml avec H₂O

INDICATEUR UNIVERSEL

mélange d'indicateurs acide-base



référence 7.1

préparation : dissoudre 0.02g d'orange de méthyle, 0.04g de rouge de méthyle, 0.08g de bleu de bromothymol, 0.1g de bleu de thymol, et 0.02g de phénolphthaléine dans 100ml d'éthanol

INDIGO

indigotine

C₁₆H₁₀N₂O₂

référence 6.4
 état solide
 masse moléculaire 262.27(g/mol)

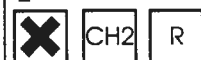
INDIGO CARMIN

indigo-5,5'-disulfonate de sodium

C₁₆H₈N₂O₈Na₂S₂

référence 7.7
 état solide
 masse moléculaire 466.36(g/mol)

solution 1% : ajuster 1g C₁₆H₈N₂O₈Na₂S₂ à 100ml avec H₂O

IODEI₂

référence 7.8
 état solide
 masse moléculaire 253.81(g/mol)

METHANOL

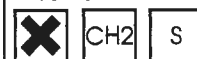
alcool méthylique

CH₃OH

référence 6.1, 7.8
 état liquide
 masse moléculaire 32.04(g/mol)
 densité 0.79(g/ml)

β-NAPHTOL

2-naphtol

C₁₀H₈O

référence 7.8
 état solide
 masse moléculaire 144.20(g/mol)

NAPHTOL AS

acide 3-hydroxy-2-naphtoïque-anilide

C₁₇H₁₃NO₂

référence 6.4
 état solide
 masse moléculaire 263.30(g/mol)

NAPHTOL AS-L3G

α,α'-téréphtaloyl-bis(4-chloro-5-méthyl-o-acétanisidide)

C₂₈H₂₆Cl₂N₂O₆

référence 6.4
 état solide
 masse moléculaire 557.40(g/mol)

NAPHTOL AS-SG

couleur azoïque #13

C₂₄H₁₈N₂O₃

référence 6.4
 état solide
 masse moléculaire 382.40(g/mol)

NITRITE DE SODIUMNaNO₂

référence 6.4
 état solide
 masse moléculaire 69.00(g/mol)

o-NITROANILINE2-nitroaniline
 $C_6H_6N_2O_2$ 

référence 6.4
 état solide
 masse moléculaire 138.13(g/mol)

p-NITROANILINE4-nitroaniline
 $C_6H_6N_2O_2$ 

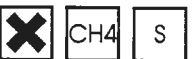
référence 6.4
 état solide
 masse moléculaire 138.13(g/mol)

1-OCTANOL $CH_3(CH_2)_7OH$ 

référence 6.1
 état liquide
 masse moléculaire 130.23(g/mol)
 densité 0.83(g/ml)

OXYDE DE CALCIUMchaux vive
CaO

référence 3.1
 état solide
 masse moléculaire 56.08(g/mol)

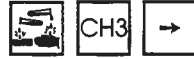
1-PENTANOLalcool n-amylique
 $CH_3(CH_2)_4OH$ 

référence 6.1
 état liquide
 masse moléculaire 88.15(g/mol)
 densité 0.81(g/ml)

PERMANGANATE DE POTASSIUM $KMnO_4$ 

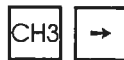
référence 3.3, 5.2, 7.6, 7.9
 état solide
 masse moléculaire 158.04(g/mol)

solution 0.01M : ajuster 0.158g $KMnO_4$ à 100ml
 avec H_2O

PEROXYDE D'HYDROGENEeau oxygénée
 H_2O_2 

référence 3.1
 état liquide
 masse moléculaire 34.02(g/mol)
 concentration 9.8(mol/l) (30%, 1.11(g/ml))

solution 6% : ajuster 20ml H_2O_2 à 100ml avec H_2O

PHENOLPHTHALEINE2,2-bis(4-hydroxyphényl)phtalide
 $C_{20}H_{14}O_4$ 

référence 3.1, 6.2
 état solide
 masse moléculaire 318.33(g/mol)

solution 0.1% : dissoudre 0.1g $C_{20}H_{14}O_4$ dans
 50ml d'éthanol, puis ajuster à 100ml avec H_2O

i-PROPANOL2-propanol
alcool isopropylique
 $CH_3CHOHCH_3$ 

référence 7.1
 état liquide
 masse moléculaire 60.11(g/mol)
 densité 0.79(g/ml)

n-PROPANOL1-propanol
alcool n-propylique
 $CH_3CH_2CH_2OH$ 

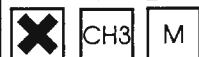
référence 7.8
 état liquide
 masse moléculaire 60.11(g/mol)
 densité 0.80(g/ml)

SOUFRE

S



référence 7.3
 état solide
 masse atomique 32.06(g/mol)

SULFATE DE CUIVRECuSO₄·5H₂O

référence 6.3
 état solide
 masse moléculaire 249.68(g/mol)

TARTRATE DE SODIUM ET DE POTASSIUM

sel de Rochelle

sel de Seignette

NaKC₄H₄O₆·4H₂O

référence 3.1
 état solide
 masse moléculaire 282.23(g/mol)

solution 0.25M : ajuster 7.06g NaKC₄H₄O₆·4H₂O à
 100ml avec H₂O

**PLAQUE DE CHROMATOGRAPHIE SUR
COUCHE MINCE**

référence 7.5

la plaque de chromatographie sur couche mince (CCM; Merck) est constituée d'une feuille de plastique recouverte de gel de silice (SiO₂)

PRODUITS COURANTS

référence 3.2, 5.1, 5.2, 5.3, 6.2, 6.3, 6.4,
 7.3, 7.4, 7.5

les produits courants utilisés dans ces expériences proviennent du panier de la ménagère (godets en aluminium, pièces de 5ct, trombones, dissolvant pour vernis à ongles, jus de choucroute, encre noire, déchets de bois, savon de Marseille, feuille d'aluminium, papier Kleenex[®], bandes de coton, boules de coton, ballons de baudruche, sel de cuisine, paprika, poivre de cayenne, poudre de piment chili)

les petits godets en aluminium peuvent être obtenus chez les pâtisseries

le dissolvant pour vernis à ongles de la Migros contient 50% d'acétone, 20% d'acétate d'éthyle, 20% d'eau, 5% de méthoxypropanol; les 5% restant sont du polyéthylène glycol, des glycérides capriliques et capriques, des parfums et du butylméthoxydibenzoylméthane

le jus de choucroute est en vente dans les magasins de produits diététiques et macrobiotiques

laisser sécher à l'étuve ou au four les déchets de bois, pour éliminer une bonne partie de son eau

**TOXICITE DES SUBSTANCES CHIMIQUES
directives européennes**

dans la communauté européenne, les substances toxiques sont réparties en 3 catégories, selon le type de danger qu'elles présentent :

pouvoir de réaction : substances explosibles, substances favorisant l'incendie, substances facilement inflammables

toxicité aiguë : substances toxiques, substances nocives

toxicité à action locale : substances irritantes, substances corrosives

**SUBSTANCES EXPLOSIBLES :**

substances qui peuvent exploser dans des conditions déterminées; éviter les chocs, secousses, frictions, formation d'étincelles et influence de la chaleur

**SUBSTANCES FAVORISANT L'INCENDIE :**

substances pouvant enflammer des substances combustibles ou provoquer des incendies et compliquer ainsi la lutte contre l'incendie; éviter tout contact avec des substances combustibles

**SUBSTANCES FACILEMENT INFLAMMABLES :**

substances spontanément inflammables; éviter le contact avec l'air
 substances gazeuses, facilement inflammables; empêcher la formation de mélanges gaz-air inflammables et éloigner les causes d'inflammation
 substances sensibles à l'humidité; éviter le contact avec l'eau et l'humidité
 liquides combustibles; tenir éloigné des flammes nues, des sources de chaleur et des étincelles

**SUBSTANCES TOXIQUES :**

possibilité de graves désordres de la santé ou même de mort après inhalation, ingestion, pénétration ou absorption par voie cutanée; éviter tout contact corporel et, en cas de malaise, consulter immédiatement un médecin

**SUBSTANCES NOCIVES OU IRRITANTES :**

substances nocives, provoquant de faibles altérations de la santé : éviter tout contact corporel ainsi que l'inhalation des vapeurs et, en cas de malaise, consulter un médecin
 substances irritantes, provoquant une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires : ne pas respirer les vapeurs et éviter tout contact avec la peau et les yeux

**SUBSTANCES CORROSIVES :**

substances au contact desquelles les tissus vivants et les matériaux se détruisent; ne pas respirer les vapeurs et éviter tout contact avec la peau, les yeux et les vêtements

TOXICITE DES SUBSTANCES CHIMIQUES

directives suisses

en Suisse, les substances toxiques sont réparties en 5 classes, selon l'ensemble des dangers qu'elles présentent et auxquels la santé est exposée, indépendamment du pouvoir de réaction; les 5 classes sont définies par la dose létale, donnée ci-après pour un homme de 70kg, et par le mode d'action de la substance

CH1 CLASSE DE TOXICITE 1 :
 substance corrosive, caustique, irritante
 dose mortelle < 0.35g
 les substances cancérigènes, mutagènes et tératogènes sont toutes dans la classe 1, même si leur dose mortelle est supérieure à 0.35g
 étiquette caractérisée par une bande noire avec tête de mort et le mot POISON

CH2 CLASSE DE TOXICITE 2 :
 substance corrosive, caustique, irritante
 dose mortelle 0.35-3.5g
 étiquette avec une bande noire, une tête de mort et le mot POISON

CH3 CLASSE DE TOXICITE 3 :
 substance corrosive, caustique, irritante
 dose mortelle 3.5-35g
 étiquette avec une bande jaune

CH4 CLASSE DE TOXICITE 4 :
 dose mortelle 35-140g
 étiquette avec une bande rouge

CH5 CLASSE DE TOXICITE 5 :
 dose mortelle 140-350g
 étiquette avec une bande rouge

SUBSTANCES HORS CLASSE DE TOXICITE SUISSE

ELIMINATION DES SUBSTANCES CHIMIQUES

les recommandations données ici ne s'appliquent qu'aux substances chimiques utilisées dans les expériences de ce cours aux concentrations indiquées

→ élimination à l'évier (liquides) ou à la poubelle (solides)

A élimination dans le récipient pour acides

B élimination dans le récipient pour bases

M élimination dans le récipient pour composés métalliques

R récupération individuelle

S élimination dans le récipient pour solvants

9. EQUATIONS DES REACTIONS CHIMIQUES

Les équations des réactions chimiques présentées aux chapitres 3, 5, 6 et 7 (travaux pratiques) sont données ci-dessous dans l'ordre chronologique.

La notation utilisée dans les équations chimiques a la signification suivante :

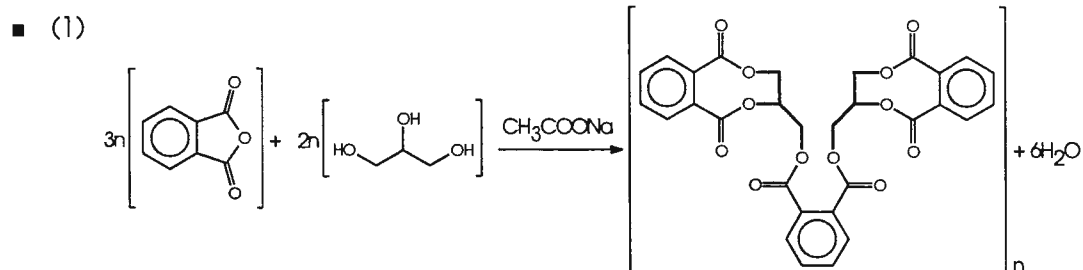
- La flèche symbolise le sens de la réaction, \longrightarrow , qui s'écrit de gauche à droite; une réaction réversible est indiquée par 2 flèches inversées, \rightleftharpoons .
- Les réactifs sont écrits à gauche de la flèche, les produits à droite.
- Une flèche \downarrow à la suite d'une substance ($\text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow$) indique un solide.
- Une flèche \uparrow à la suite d'une substance ($\text{CO}_2\uparrow$) indique un gaz.
- La phase dans laquelle se trouve une substance est notée en indice, entre parenthèses, à la suite de cette dernière ($\text{KMnO}_4(\text{eau})$).

9.1 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 3

RESPIRATION, DIOXYDE DE CARBONE ET COMBUSTION CATALYSEE DE LA MATIERE ORGANIQUE

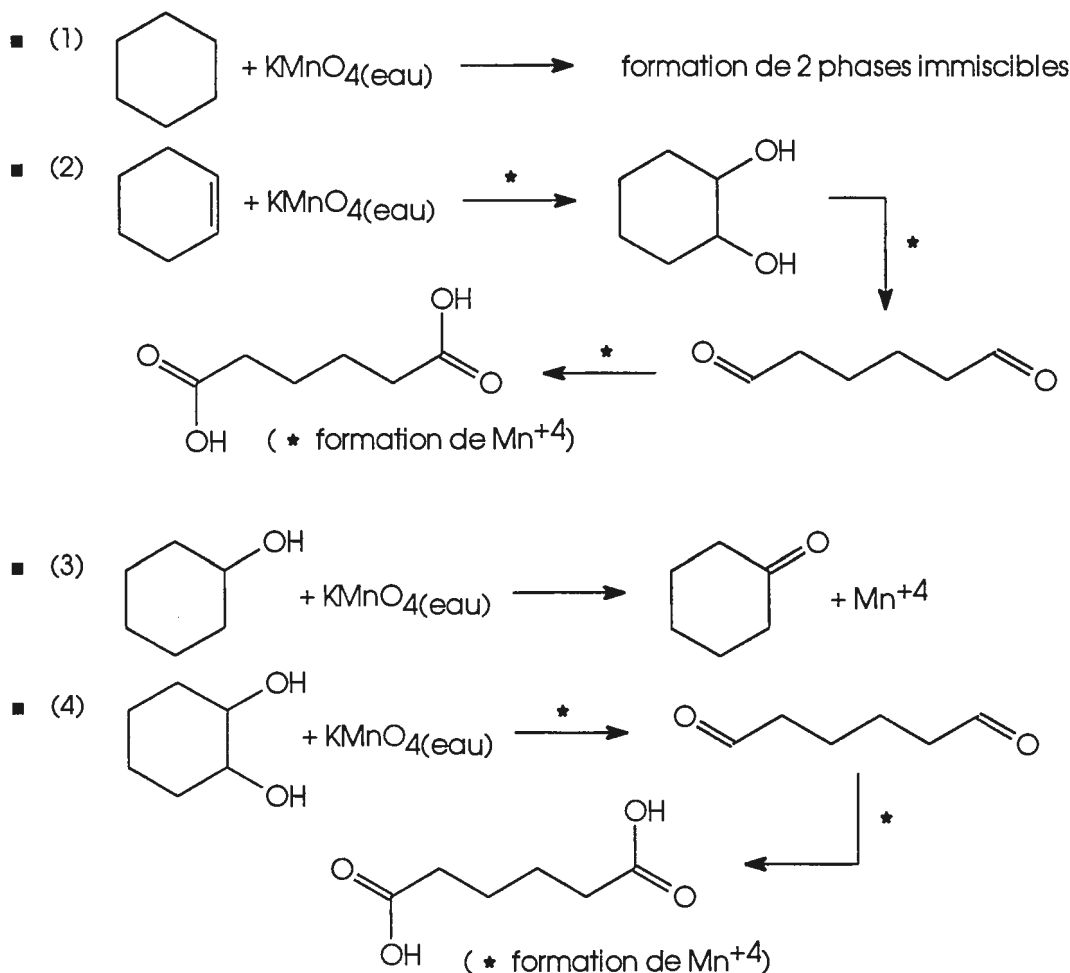
- (1) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow$
- (2) $\text{IndH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ind}^- + \text{H}_2\text{O}$ (basification de l'indicateur)
- (3) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2\uparrow \longrightarrow 6\text{CO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O} + \text{énergie}$ (respiration)
 $\text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ (dissolution du gaz carbonique)
 $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3\downarrow$ (décoloration, précipitation)
 $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3\downarrow \longrightarrow \text{Ca}^{+2} + 2\text{HCO}_3^-$ (dissolution du précipité)
- (4) $^-\text{OOC-CHOH-CHOH-COO}^- + \text{Co}^{+2} \longrightarrow \text{CoC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (complexation)
 $\text{CoC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow ^-\text{OOC-COO}^- + \text{CO}_2\uparrow + \text{Co}^{+2}$
 $\text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
 $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3\downarrow$
 $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3\downarrow \longrightarrow \text{Ca}^{+2} + 2\text{HCO}_3^-$

ESTERIFICATION, POLYMERISATION ET INCLUSION EN RESINE



(la réaction d'estérification entre l'anhydride phthalique et la glycérine conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel, avec élimination de molécules d'eau)

OXYDATION DES FONCTIONS ALCOOL ET DOUBLES LIAISONS



9.2 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 5

DISTILLATION D'UNE MIXTURE COMPLEXE

- opération de séparation physique par distillation de composés à points d'ébullition différents; formation de mélanges azéotropiques eau-acétone et eau-acétate d'éthyle (contenant probablement des impuretés entraînées lors de la distillation)

PURIFICATION DE SOLUTIONS ODORANTES ET COLOREES

- processus d'adsorption de composés dissous, à la surface du charbon actif

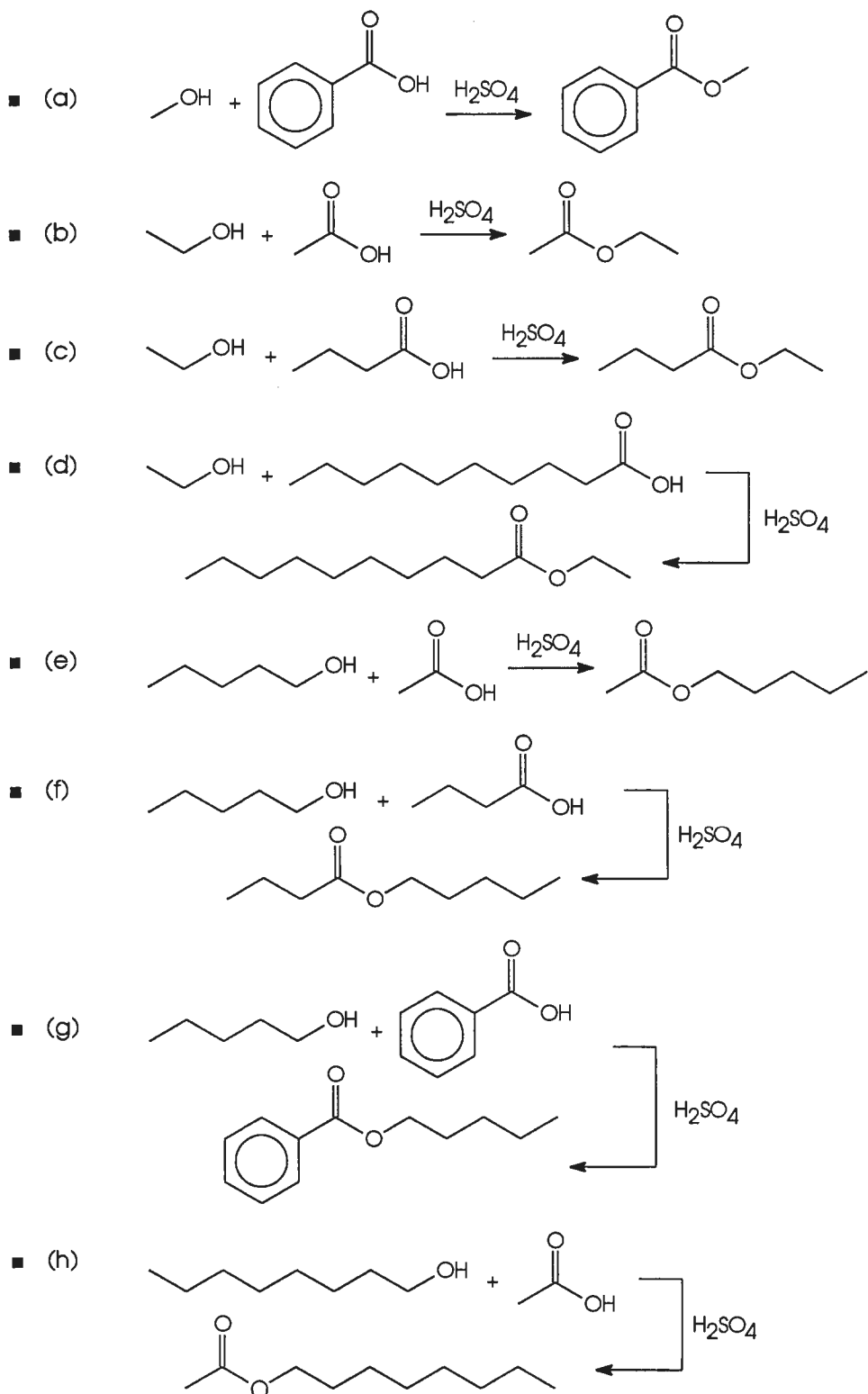
TRANSFORMATION/SEPARATION DES CONSTITUANTS DU BOIS

- $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n + 6\text{O}_2 \uparrow \xrightarrow{\Delta T} 6n\text{CO}_2 \uparrow + 6n\text{H}_2\text{O} \uparrow$
dégradation aérobie de la cellulose et distillation des produits résultants
 $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n \xrightarrow{\Delta T} \text{CH}_4 \uparrow + \text{terpènes} + \text{CH}_3\text{OH} \uparrow + \text{C} \downarrow$
dégradation anaérobie de la cellulose; distillation de méthane, terpènes et méthanol; production de charbon de bois

9.3 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 6

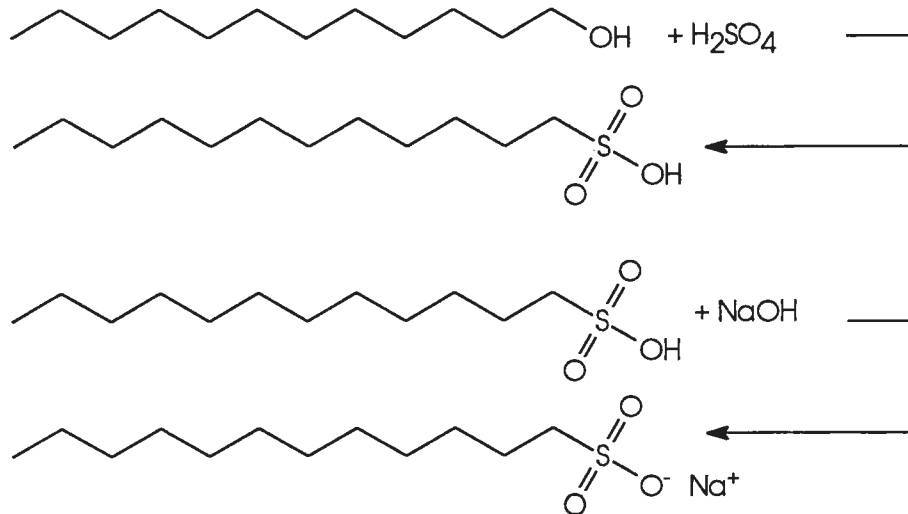
AROMES ET PARFUMS

- réactions d'estérifications entre alcools et acides carboxyliques en milieu acide, dans l'ordre de la table :



DETERGENT SYNTHETIQUE

- (1)



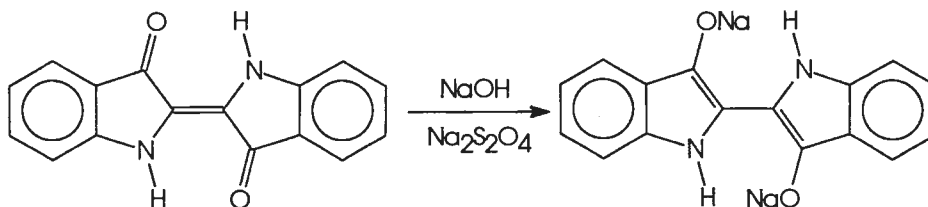
- (2) séparation physique du laurylsulfate de sodium solide par filtration
- (3) $2\text{RCOO}^-\text{Na}^+ + \text{Ca}^{+2} \longrightarrow \text{Ca}(\text{RCOO})_2\downarrow + 2\text{Na}^+$ (précipitation du savon)

FIBRE SYNTHETIQUE RAYON[®]

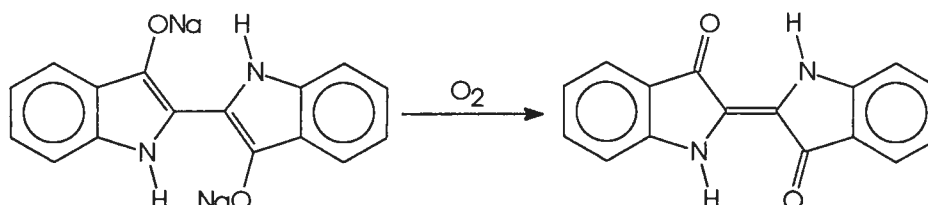
- (1) $\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$
 $(\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{excès})}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$
- (2) filtration du précipité d'hydroxyde ammoniacal de cuivre
- (3) $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n \approx 3000 \xrightarrow[\text{base}]{\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4\downarrow} (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6^-)_{n < 3000}$
- (4) $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6^-)_{n < 3000} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n \approx 3000$ (cellulose régénérée)

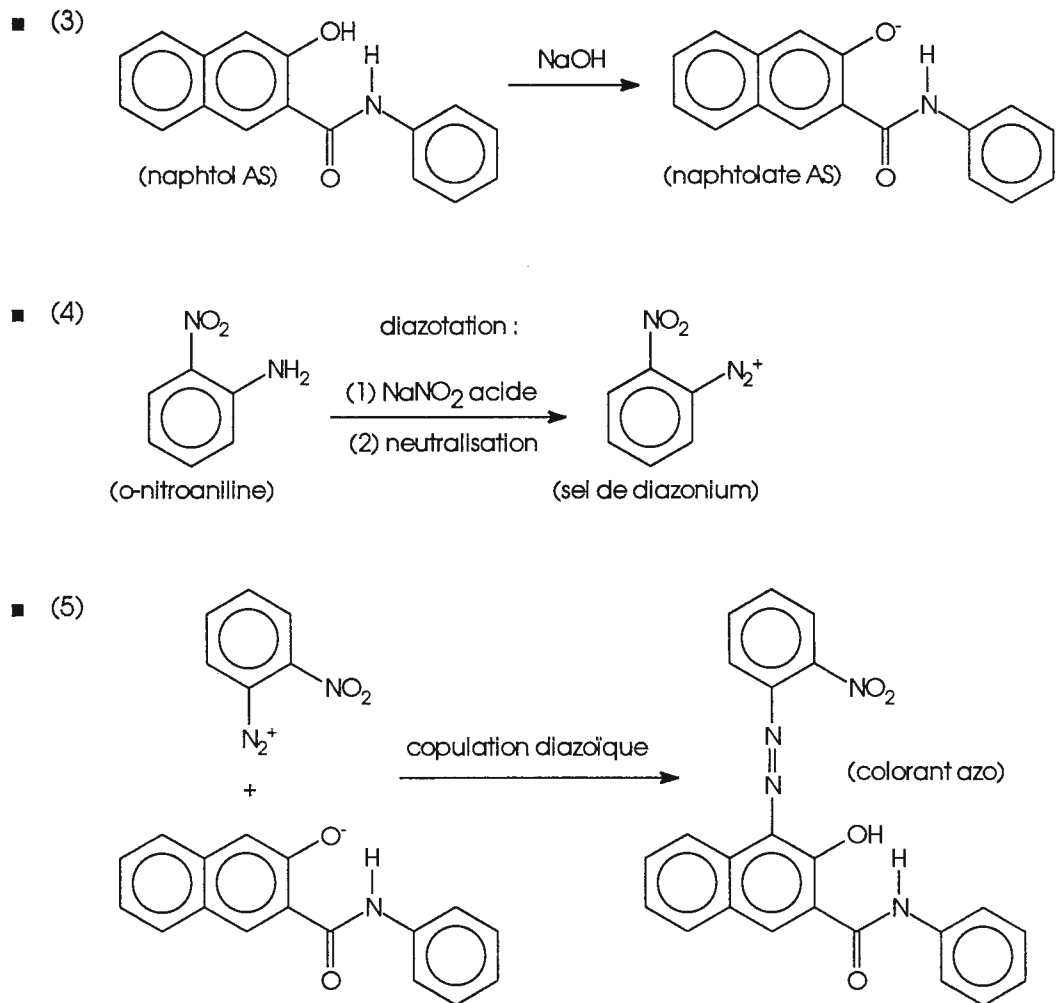
COLORANTS TEXTILES

- (1)



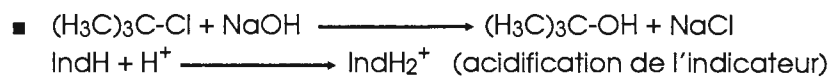
- (2)



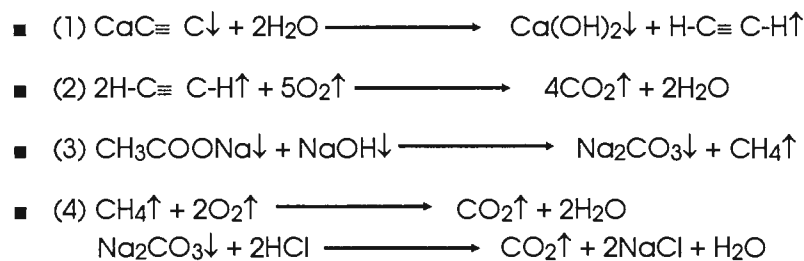


9.4 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 7

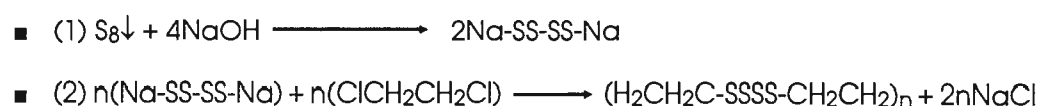
HYDROLYSE ET REACTION ACIDE-BASE



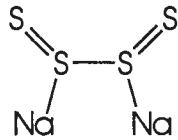
PRODUCTION DE METHANE ET D'ACETYLENE



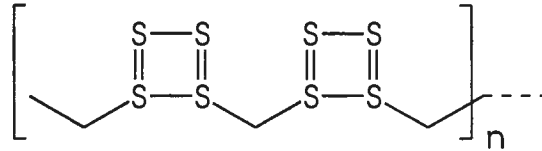
PREPARATION DE CAOUTCHOUC



le polysulfure de sodium, respectivement le caoutchouc, ont les structures suivantes :

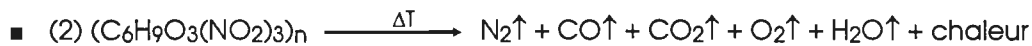
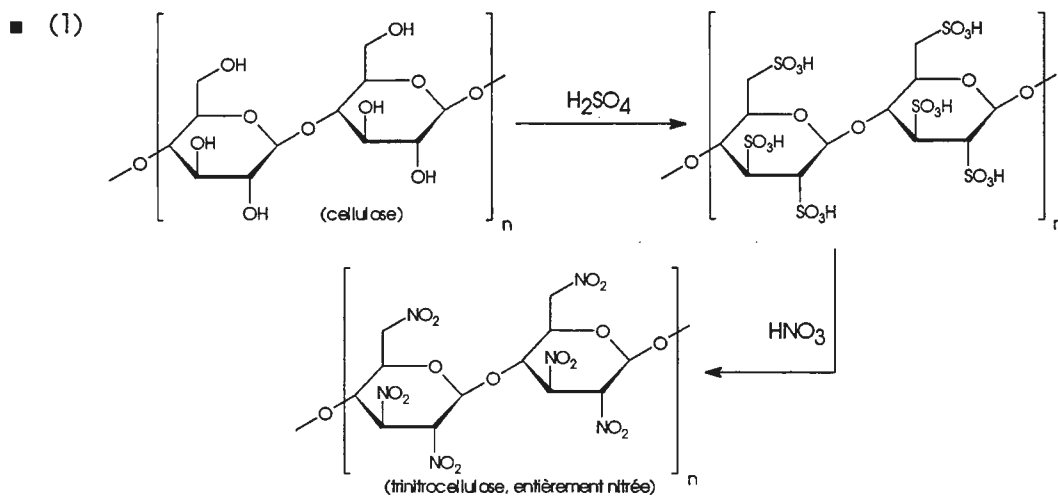


(polysulfure de sodium)



(polymère de caoutchouc)

PREPARATION ET COMBUSTION DE NITROCELLULOSE



SEPARATION DE PIGMENTS DANS DES EPICES

- (1) extraction des pigments par le dichlorométhane
- (2) séparation chromatographique des pigments sur la plaque de silice

OXYDATION DE LA GLYCERINE

- (1) $4\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 14\text{KMnO}_4\downarrow \longrightarrow 5\text{CO}_2\uparrow + 7\text{Mn}_2\text{O}_3\downarrow + 7\text{K}_2\text{CO}_3\downarrow + 16\text{H}_2\text{O}$
- (2) $\text{K}_2\text{CO}_3\downarrow + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CO}_2\uparrow + 2\text{KCl}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

OXYDATION-REDUCTION ET REACTIONS COLOREES

- (1) équilibre de réaction entre l'oxydation du glucose par réduction de l'indigo carmin (coloration en jaune) et l'oxydation de l'indigo carmin sous forme réduite par l'oxygène de l'air (coloration en rouge, puis en vert); la structure de l'indigo carmin lors de sa réduction n'est pas élucidée
- (2) même réaction, avec le bleu de méthylène à la place de l'indigo carmin; la réduction du bleu de méthylène décolore la solution (structure non élucidée) et sa réoxydation colore la solution en bleu

POLARITE, MISCIBILITE ET SOLUBILITE DES COMPOSES ORGANIQUES

- (1) à (3) formation de phases immiscibles ou miscibles en fonction de la polarité des solvants
- (4) extraction de I₂ de la phase aqueuse vers la phase étherée
- (5) $C_{10}H_7OH \downarrow + NaOH \longrightarrow C_{10}H_7O^-Na^+ + H_2O$ (solubilisation)
 $2C_{10}H_7O^-Na^+ + H_2SO_4 \longrightarrow 2C_{10}H_7OH \downarrow + Na_2SO_4$ (précipitation)

OXYDATION DES ALCOOLS, ALDEHYDES ET CETONES

- (1)

CCO
(alcool)

$\xrightarrow{Cr_2O_7^{2-}}$

CC=O
(aldéhyde)

$\xrightarrow{Cr_2O_7^{2-}}$

CC(=O)O
(acide carboxylique)

$+ Cr_2O_3$
- (2) aucune réaction entre $Cr_2O_7^{2-}$ et $(H_3C)_3C-OH$ (pas de proton disponible)
- (3)

C=O
(aldéhyde)

$\xrightarrow{MnO_4^-}$

C(=O)O
(acide carboxylique)

$+ Mn^{+2} + Mn^{+4}$
- (4) aucune réaction entre MnO_4^- et H_3CCOCH_3 (pas de proton disponible)

10. INDEX

A

| | |
|----------------------------|--|
| absorption | 5.49 |
| accélérateur de particules | 4.24 |
| acetobacter | 4.38 |
| acide | 2.12 - 2.13, 3.17 - 3.18, 7.61, 7.71 |
| acide aminé | 4.23 - 4.25, 4.30 - 4.32, 4.34, 4.37 - 4.38 |
| acide aminobutyrique | 4.24 |
| acide aspartique | 4.24 |
| acide carboxylique | 2.10 - 2.15, 3.19, 3.21, 4.33, 6.51 - 6.52, 7.72 - 7.73 |
| acide désoxyribonucléique | 4.24, 4.31 - 4.32, 4.35 |
| acide gras | 4.33 - 4.34 |
| acide lactique | 4.40 |
| acide nucléique | 4.30 - 4.31, 4.33 - 4.34 |
| acide ribonucléique | 4.23 - 4.24, 4.31 - 4.32, 4.35 |
| acidification | 7.62 |
| acidité | 2.13 |
| acyclique | 2.9 |
| additif | 4.41, 5.45 - 5.46 |
| addition | 1.2, 2.10 - 2.11, 2.13 |
| adénine | 4.31 - 4.34 |
| adénosine diphosphate | 4.33 |
| adénosine triphosphate | 4.33 |
| adhésion | 3.20 |
| adsorption | 5.48 - 5.49, 6.58 |
| aérobie | 4.35, 4.37 - 4.38 |
| agro-alimentaire | 4.43 |
| air | 3.18, 4.24, 4.36, 4.40 |
| alanine | 4.24 |
| alcane | 2.8 - 2.10, 2.14 - 2.15 |
| alcène | 2.9 - 2.11, 2.15 |
| alcool | 2.6, 2.10 - 2.15, 3.19, 3.21, 4.33, 4.38, 4.40, 6.51 - 6.52, 6.59, 7.65, 7.68, 7.71 - 7.73 |
| de bois | 5.50 |
| primaire | 2.10 - 2.11 |
| secondaire | 2.10 - 2.11 |
| tertiaire | 2.10 - 2.11 |
| alcyne | 2.9 - 2.10, 2.15 |
| aldéhyde | 2.10 - 2.11, 2.15, 3.21, 7.72 - 7.73 |
| aigue | 4.26 - 4.28, 4.35 |
| alimentaire | 6.51 - 6.52, 6.57 |
| amidon | 4.32 - 4.33, 4.38 |
| amorphe | 2.3 - 2.4 |
| anaérobie | 4.35 - 4.38 |
| animal | 4.25 - 4.26, 4.29 - 4.31, 4.34, 4.37 |
| animaux | 1.2 |
| anthracite | 2.3, 4.36 |
| antibiotique | 4.37 |
| anticorps | 4.30, 4.34 |
| apolaire | 3.21, 7.70 - 7.71 |
| aromatique | 2.9, 4.38, 4.40 |
| arôme | 2.12 - 2.13, 6.51 - 6.52 |
| artériosclérose | 4.34 |
| atmosphère | 4.23 - 4.25, 4.27 - 4.28, 4.43 |
| attraction | 2.3, 2.10 |
| autodégradable | 4.41 |
| automobile | 2.9 |
| avion | 2.9 |
| azéotrope | 5.46 - 5.47 |
| azote, atomes d' | 1.2, 4.31, 4.34 |

B

| | |
|------------------|--------------------------------|
| bactérie | 4.26, 4.29, 4.33, 4.35, 4.38 |
| balata | 7.64 |
| base | 2.14, 3.17 - 3.18, 7.61, 7.71 |
| base purique | 4.24 - 4.25, 4.31, 4.33 - 4.34 |
| base pyrimidique | 4.24 - 4.25, 4.31, 4.34 |
| basification | 2.15, 4.40 |
| biodégradable | 4.41 |
| biomasse | 4.25, 4.37, 5.50, 6.55 |
| biosphère | 4.23, 4.25 - 4.27 |
| blé | 4.38 |
| boeuf | 4.30 |

| | |
|----------------------|-----------|
| bois | 6.57 |
| bouillon de culture | 4.23 |
| branché | 2.8 - 2.9 |
| brome, atomes de | 1.2 |
| buckminsterfullerène | 2.4 |

C

| | |
|--------------------------|--|
| caféine | 4.31 |
| calcaire | 6.54 - 6.55 |
| Calvin | 4.24 |
| camphre | 7.65 |
| cancérogène | 2.9, 4.32 |
| caoutchouc | 4.42 - 4.43, 7.63 - 7.64 |
| capsaïcine | 7.66 |
| capsanthine | 7.66 |
| capsorubine | 7.66 |
| carbochimie | 4.38 |
| carbone, atomes de | 1.1 - 1.2, 4.28 - 4.29, 4.34, 4.36, 4.38, 4.40, 4.43 |
| carburant | 2.4, 2.7, 2.9 |
| carton | 4.40 |
| caséine | 4.40 |
| catalyse | 3.17 - 3.18, 4.27, 4.30, 4.34, 4.37 |
| cellophane | 6.57 |
| cellule | 4.24 - 4.25, 4.27, 4.29 - 4.34 |
| celluloïd | 4.40, 6.57, 7.65 |
| cellulose | 4.32 - 4.33, 4.36, 4.40, 5.50, 6.51, 6.55 - 6.57, 7.65 |
| cétone | 2.10 - 2.11, 2.13, 2.15, 7.72 - 7.73 |
| chaîne alimentaire | 4.26 |
| chaîne trophique | 4.26 - 4.27, 4.29, 4.43 |
| chalumeau | 7.63 |
| champignon unicellulaire | 4.30 |
| charbon | 2.3 - 2.4, 2.10, 4.35 - 4.39, 4.43, 5.48, 5.50 |
| charbon actif | 5.48 - 5.49 |
| chauffage | 2.9 |
| cheveux | 4.30 - 4.31 |
| chien | 2.12 |
| chlore, atomes de | 1.2 |
| chlorophylle | 4.24 - 4.25, 4.27, 4.29 |
| chloroplaste | 4.27 |
| cholestérol | 4.34 |
| chromatographie | 7.66 - 7.68 |
| chromophore | 4.27 |
| chromosome | 4.32 |
| ciel | 4.25 |
| coke | 4.36 |
| colmatation | 6.56 |
| colorant | 4.38 - 4.39, 4.43 |
| coloration | 7.61, 7.69 - 7.70 |
| combinaison | 6.51, 6.57, 6.59 |
| combustible | 4.35, 4.37 |
| combustion | 3.18, 7.61 - 7.62, 7.65 - 7.66, 7.68 |
| complexation | 3.18, 6.52, 6.54 - 6.56 |
| condensation | 4.24, 4.31 - 4.33, 4.42, 5.46 - 5.47, 7.63 - 7.64 |
| consommateur | 4.26 - 4.27, 4.29, 4.31 - 4.32, 4.34, 4.43 |
| copolymère | 4.41 |
| copulation | 6.59 - 6.60 |
| cosmique | 4.23 - 4.25 |
| coton | 6.57 - 6.58, 6.60 |
| coton-poudre | 7.65 |
| cracking | 4.40 |
| Crick | 4.32 |
| cristallin | 2.3 - 2.4 |
| cycle du carbone | 1.1 - 1.2 |
| cyclique | 2.8 - 2.9 |
| cytosine | 4.31 - 4.32, 4.35 |

D

| | |
|---------------------|-------------------------|
| DDT | 4.40 |
| décharge électrique | 4.23 - 4.24 |
| déchets | 4.27, 4.41 |
| décoloration | 5.48, 6.58 |
| décomposeur | 4.26 - 4.27 |
| décomposition | 4.35 - 4.36, 5.50 |
| dégradation | 4.33 - 4.37, 4.41, 4.43 |
| déprotonation | 2.13 - 2.15, 6.59 |

| | |
|------------------|-------------------------|
| déséquilibre | 4.35, 4.43 |
| déshydratation | 2.11, 2.15, 6.52, 7.65 |
| déshydrogénation | 4.40 |
| désoxyribose | 4.24, 4.31 - 4.32, 4.34 |
| diabète | 4.30 |
| diamant | 2.3 - 2.4 |
| diatomée | 4.28 |
| diazoïque | 6.59 - 6.60 |
| diazotation | 6.59 |
| dicétone | 2.11, 2.15 |
| diffusion | 7.69 |
| digestion | 4.29, 4.31 - 4.32, 4.34 |
| dissociation | 3.18, 7.69 |
| dissolution | 3.17 |
| distillat | 5.46 - 5.47 |
| distillation | 4.36, 5.45 - 5.47 |
| double hélice | 4.32 |
| duroplastique | 4.42 |
| dynamite | 7.66 |

E

| | |
|-------------------------|--|
| ébullition | 3.19, 6.52 |
| écosystème | 4.26, 4.29, 4.35 |
| élastomère | 4.42, 7.64 |
| électron | |
| célbataire | 2.4 - 2.5, 2.7 |
| interne | 2.4 |
| transfert | 3.18 |
| valence | 2.4 - 2.7 |
| élimination | 1.2 |
| émulsion | 3.21 |
| émulsion photographique | 6.57 |
| énergie | 1.1 - 1.2, 2.4 - 2.5, 2.10, 4.23, 4.25 - 4.27, 4.29, 4.31 - 4.34, 4.36, 5.50, 7.68 |
| chimique | 3.18 |
| solaire | 3.18, 4.23, 4.25 - 4.27, 4.29, 4.34, 4.37 |
| thermique | 3.18 |
| enzyme | 4.31 - 4.34, 4.37 - 4.38, 6.57, 7.64 |
| équilibre | 4.25 - 4.26, 6.52 |
| essence | 2.9 |
| ester | 2.11, 2.13 - 2.15, 3.19 - 3.20, 4.33, 6.51 - 6.53 |
| estérification | 2.11, 2.13 - 2.14, 3.19, 6.51 - 6.53, 6.57 |
| éther | 2.11, 2.13, 2.15 |
| éther alcool | 2.11, 2.15 |
| éthérification | 2.11 |
| eutrophisation | 6.55 |
| exothermique | 7.68 |
| explosif | 4.39, 7.65 |
| extraction | 7.64, 7.71 |

F

| | |
|------------------|-----------------------------|
| ferment | 4.37 - 4.38 |
| fermentation | 4.37 - 4.38, 6.59 |
| filtration | 5.48, 6.56, 7.66 |
| fluor, atomes de | 1.2 |
| formule brute | 2.4 - 2.7, 2.9, 2.14 - 2.15 |
| fraction | 5.46 - 5.47 |
| fractionnement | 4.31, 4.41 |
| fullerene | 2.4 |
| fulmicoton | 7.65 |
| furfural | 4.40 |

G

| | |
|---------------|--|
| gâteau | 5.49 |
| gaz | 4.23 - 4.24, 4.28, 4.32, 4.35 - 4.38, 4.43 |
| à l'eau | 4.36 - 4.37 |
| d'échappement | 5.49 |
| naturel | 2.9, 4.35 - 4.37, 4.43 |
| génétique | 4.24, 4.31 - 4.32, 4.35 |
| géode | 2.4 |
| globine | 4.29 - 4.30 |
| glucide | 4.33 - 4.34 |
| glycérade | 2.13, 4.33 - 4.34 |

| | |
|--------------------------|-------------------------------------|
| glycérine | 2.13 - 2.14 |
| glycérol | 2.13 |
| glycine | 4.24 |
| goudron | 4.38 - 4.39 |
| graisses | 4.33 - 4.34, 4.37, 4.40, 6.53, 6.55 |
| graphite | 2.3 - 2.4 |
| groupe fonctionnel | 2.8, 2.10 - 2.15 |
| guanine | 4.31 - 4.32, 4.35 |

H

| | |
|----------------------------|--|
| Haldane | 4.23 - 4.24 |
| halogènes | 1.2 |
| hélicoïdal | 4.31 |
| hème | 4.29 |
| hémoglobine | 4.29 - 4.31 |
| herbe | 6.57 |
| herbivore | 4.33 |
| hévéa | 7.64 |
| Himalaya | 5.47 |
| homme | 4.23 - 4.27, 4.30, 4.33, 4.37 - 4.38, 4.40, 4.43 |
| hormone | 4.30, 4.34 |
| houille | 2.3, 4.36 - 4.40 |
| hybridation | 2.5 - 2.7, 4.28 |
| hydrocarbures | 2.3, 2.8 - 2.9, 4.36, 4.40, 4.43 |
| hydrogène, atomes d' | 1.2, 2.3 - 2.11, 4.34, 4.36 |
| hydrolyse | 1.2, 2.14 - 2.15, 3.17 - 3.18, 4.33 - 4.34, 4.37 - 4.38, 7.61 - 7.62 |
| hydrophile | 6.54 - 6.55 |
| hydrophobe | 6.54 - 6.55 |

I

| | |
|-----------------------|-------------------------|
| immiscibilité | 6.52, 7.70 |
| immunologie | 4.30 |
| Indican | 6.59 |
| indicateur | 3.17 - 3.18 |
| indigotier | 6.59 |
| inflammable | 7.65 |
| inorganique | 1.2 |
| insecticide | 4.40 |
| insoluble | 6.54, 6.56 - 6.57, 7.72 |
| insuline | 4.30 - 4.31 |
| interface | 7.68 |
| iode, atomes d' | 1.2 |
| isomère | 2.15 |
| bateau | 2.14 |
| chaise | 2.14 |
| conformationnel | 2.14 |
| diastéréomère | 2.15 |
| énantiomère | 2.15 |
| image miroir | 2.15 |
| stéréoisomère | 2.14 - 2.15 |
| structural | 2.9, 2.14 |

K

| | |
|----------------|------|
| kérosène | 2.9 |
| Kornberg | 4.24 |

L

| | |
|---------------------|---|
| latex | 7.64 |
| levure | 4.30, 4.37 - 4.38 |
| liaison | 1.2, 2.3 - 2.5, 2.8 - 2.11, 2.14 - 2.15 |
| double | 1.2, 2.3, 2.6 - 2.11, 2.15, 3.20 - 3.21 |
| hydrogène | 2.10, 2.12 |
| simple | 1.2, 2.3, 2.6, 2.8, 2.10 - 2.11, 2.15, 3.20 |
| triple | 1.2, 2.7 - 2.10, 2.15 |
| lignine | 4.40 |
| lignite | 2.3, 4.36 |
| linéaire | 2.7 - 2.9 |
| lipide | 4.33 - 4.34, 6.55 |
| lipophile | 6.55 |
| lithosphère | 2.3 |
| lubrification | 2.3 |

M

| | |
|-----------------|-------------------------------------|
| macromolécule | 4.25, 4.30 - 4.32, 4.34, 4.42 |
| macroscopique | 7.68 |
| maltose | 4.33, 4.38 |
| mammifère | 4.24, 4.31 |
| masque à gaz | 5.49 |
| mauvéine | 4.38 |
| mazout | 2.9 |
| mélange | 5.46 - 5.47 |
| Mendeleev | 4.28 |
| métabolisme | 2.12, 4.25, 4.30 - 4.31, 4.33 |
| métaux | 1.2 |
| méthylbutane | 2.9 |
| microorganisme | 4.26, 4.35, 4.37 - 4.38, 4.41, 5.49 |
| migration | 7.67 |
| Miller | 4.24, 4.32 |
| miscibilité | 3.21, 6.52, 7.70 |
| momification | 6.59 |
| monomère | 4.33, 4.41 - 4.42 |
| multicellulaire | 4.24 |
| muscle | 4.30, 4.33 |

N

| | |
|----------------|------------------|
| neutralisation | 3.18, 6.54, 6.59 |
| nitrocellulose | 6.57, 7.65 |
| noyau | 2.4 |
| nylon | 4.40 |

O

| | |
|---------------------|--|
| océans | 4.23, 4.27 - 4.28, 4.35 - 4.37 |
| odorat | 2.12 |
| Oparine | 4.23 - 4.24 |
| orbitale | 2.4 - 2.7, 4.28 |
| organique | 1.1 - 1.2 |
| organisme | 4.23 - 4.25, 4.29 - 4.35, 4.43 |
| oxydant | 4.24 - 4.25 |
| oxydation | 2.4, 2.10 - 2.11, 2.15, 3.17 - 3.18, 3.21, 4.27, 4.33, 4.38, 4.41, 4.43, 6.58 - 6.59, 7.62, 7.68 - 7.69, 7.72 - 7.73 |
| oxydation-réduction | 1.2 |
| oxygène, atomes d' | 1.2, 2.3, 2.7 - 2.8, 2.10, 2.12, 2.15, 4.34 |

P

| | |
|----------------------|---|
| paludisme | 4.40 |
| pancréas | 4.30 |
| papier | 4.40, 6.51, 6.55 - 6.57 |
| parfumerie | 6.52 |
| particule | 5.49 |
| PE | 4.41 - 4.42 |
| peau | 4.30, 4.37 |
| peinture | 3.20 |
| pepsine | 4.31 |
| peptide | 4.30, 4.37 |
| permanente | 4.31 |
| PET | 4.42 |
| pétrochimie | 4.39 - 4.40 |
| pétrole | 2.9, 4.35 - 4.41, 4.43 |
| phosphore, atomes de | 1.2, 4.34 |
| photochimie | 4.27 |
| photosynthèse | 3.18, 4.26 - 4.29, 4.32, 4.34, 4.37, 4.43, 5.50 |
| phytoplancton | 4.24, 4.26 - 4.28 |
| pigment | 3.20, 4.27, 4.29, 4.41, 5.48, 7.66 - 7.67 |
| planète terre | 1.1 - 1.2, 4.23 - 4.26, 4.28 - 4.29, 4.35, 4.40, 4.43 |
| plante | 4.26 |
| point d'ébullition | 2.10, 2.12 - 2.13, 5.46 - 5.47 |
| polaire | 3.21, 6.55, 7.70 - 7.71 |
| polarité | 7.70 - 7.71 |
| polyaddition | 4.41 |
| polycondensation | 4.41 |
| polycyclique | 2.8 |
| polyester | 4.42, 6.53 |
| polyéthylène | 4.41 - 4.42 |
| polyisoprène | 4.42 |

| | |
|---|--|
| polymère | 3.20, 4.24, 4.30 - 4.32, 4.34, 4.40 - 4.42, 6.53, 6.56 - 6.57, 7.63 - 7.65 |
| polymérisation | 1.2, 3.19 - 3.20, 4.41 - 4.42, 7.63 |
| polypeptide | 4.31 |
| polyphénols | 4.40 |
| polysaccharide | 4.32 - 4.34, 4.37 - 4.38, 6.57, 7.65 |
| polystyrène | 4.42 |
| porosité | 5.49 |
| poumons | 3.18, 4.29 |
| pouvoir calorifique | 4.34, 4.36, 7.63 |
| précipitation | 3.17 - 3.18, 6.54 - 6.56, 7.63 |
| primate | 4.24 |
| produits courants (voir le chapitre 8 pour les produits courants utilisés dans les expériences) | |
| diamant | 1.2 |
| arôme | 1.2 |
| aspirine | 6.53 |
| bakélite | 4.39, 4.42 |
| beurre | 4.37 |
| bière | 4.37 - 4.38 |
| bijouterie | 1.2 |
| blue-jeans | 6.59 |
| bois | 1.2, 4.32 - 4.33, 4.35 - 4.36, 4.38, 4.40, 5.48 - 5.50 |
| café | 6.52 |
| céréales | 4.30, 4.38 |
| charbon | 1.2 |
| charbon de bois | 5.48 |
| cire | 2.13 |
| colorant | 6.51, 6.58 - 6.60 |
| coton | 4.33 |
| détergent | 4.39, 4.43, 6.51, 6.53 - 6.55 |
| engrais | 6.55 |
| épices | 7.66 - 7.68 |
| essence | 1.2 |
| fibre synthétique | 1.2 |
| fleurs | 2.13 |
| fraise | 6.52 |
| fromage | 4.30, 4.37 |
| fruits | 2.13, 4.30, 4.37 |
| gaz | 1.2 |
| graisse | 2.13 - 2.14 |
| huile | 2.13 |
| lait | 4.30, 4.40 |
| légumes | 4.30, 4.41 |
| lessive | 6.55 |
| matière plastique | 1.2 |
| mazout | 1.2 |
| médicaments | 1.2, 4.39, 4.43 |
| moût | 4.38 |
| oeufs | 4.30 |
| pain | 4.30, 4.37 |
| parfum | 1.2, 2.13, 4.38 - 4.39, 6.51 - 6.52 |
| peinture | 1.2, 4.39 |
| pesticide | 1.2 |
| pétrole | 1.2 |
| plastique | 4.39 - 4.42, 7.63, 7.65 |
| pneumatique | 7.64 |
| raisin | 4.37 - 4.38 |
| roquefort | 2.12 |
| savon | 2.14, 6.51, 6.53 - 6.55, 6.58 |
| savon de Marseille | 6.53 |
| shampooing | 6.55 |
| soja | 4.30, 4.38 |
| tissu | 6.58 - 6.60 |
| viande | 4.30 |
| vin | 4.37 - 4.38 |
| vinaigre | 2.7, 4.37 - 4.38 |
| protéine | 4.24, 4.29 - 4.32, 4.34 - 4.35, 4.37 - 4.38 |
| protocellulaire | 4.24 |
| proton | 2.12 |
| protozoaire | 4.28 |
| purification | 5.49 |
| PVC | 4.40, 4.42 |
| pyroscission | 4.40 |
| pyrrole | 4.27, 4.29 |

R

| | |
|---------------------|------------|
| radiation | 5.50 |
| solaire | 4.25, 4.29 |

| | |
|----------------------|---|
| radiolaire | 4.28 - 4.29 |
| raffinage | 4.40 |
| ramifié | 4.42 |
| rayon | 4.40 |
| rayonnement cosmique | 4.23 - 4.25 |
| recombinaison | 4.40 |
| recyclage | 1.2, 4.26 - 4.27, 4.37, 4.40, 4.42 |
| réducteur | 4.23 - 4.25 |
| réduction | 2.10 - 2.11, 2.13 - 2.15, 3.17, 4.27, 4.43, 5.48, 5.50, 6.58 - 6.59, 7.69 |
| reforming | 4.40 |
| répulsion | 2.5 |
| résine | 3.19 - 3.20, 4.32 |
| respiration | 3.17 - 3.18, 4.27, 4.29, 4.31 - 4.35, 4.43, 5.50 |
| ressources | 1.1 - 1.2 |
| réticulation | 7.64 |
| réticulé | 4.42 - 4.43 |
| ribose | 4.24, 4.31 - 4.34 |
| roche | 2.3 |

S

| | |
|--|--|
| sables asphaltiques | 4.36 |
| saccharification | 4.38 |
| saccharose | 4.32 |
| salive | 4.33 |
| sang | 3.18 |
| saponification | 2.14, 6.53 |
| saturation | 3.17 - 3.18 |
| schistes bitumineux | 4.36 |
| sédiment | 4.35 |
| sédimentation | 4.28, 4.35 |
| séparation | 3.17, 5.45 - 5.47, 7.67 - 7.68 |
| sidérurgie | 4.36 |
| silice | 4.28 - 4.29 |
| silicium, atomes de | 1.2, 4.6 - 4.7 |
| sol | 2.3 |
| solubilisation | 6.56 |
| solubilité | 2.11 - 2.12 |
| soluble | 6.55, 6.58, 7.71 |
| solvant | 2.9, 4.28, 4.40, 7.66 - 7.67, 7.70 - 7.71 |
| souche animale | 4.24, 4.38 |
| soufre, atomes de | 1.2, 4.31, 4.34, 4.42 |
| spéléologie | 7.63 |
| squelette | 2.6, 2.9 |
| stabilisation | 2.7, 2.10 |
| substances chimiques (voir le chapitre 8 pour les substances chimiques utilisées dans les expériences) | |
| acétate de vinyle | 4.41 |
| acétone | 4.40 |
| acétylène | 2.7, 2.9 |
| acide acétique | 2.7, 2.12 - 2.13, 4.38, 4.40 |
| acide carbonique | 2.3, 3.18, 4.38 |
| acide chlorhydrique | 4.31, 4.40 |
| acide cyanhydrique | 4.24 |
| acide formique | 2.12 |
| acide phosphorique | 4.23 |
| acide sulfhydrique | 4.23 |
| acide trichloroacétique | 2.13 |
| acide valérique | 2.12 |
| ammoniac | 4.23, 4.28, 4.39 |
| aniline | 4.38 |
| benzène | 2.9 |
| bicarbonate | 2.3 |
| calcaire | 2.3 |
| carbonate | 2.3 |
| carbonate de calcium | 2.3 |
| chlorure de vinyle | 4.40 - 4.42 |
| cyanure d'ammonium | 4.24 |
| cyclohexane | 2.14 |
| cyclopropane | 2.8 |
| dibromocyclopropane | 2.15 |
| diméthylpropane | 2.9 |
| dioxyde de carbone | 2.3 - 2.4, 2.10, 3.17 - 3.18, 4.23, 4.25 - 4.29, 4.31 - 4.34, 4.36, 4.38, 4.41, 4.43 |
| éthane | 2.6 |
| éthanol | 2.6, 2.10, 4.38, 4.40 |
| éthylène | 2.6, 2.9, 4.41 |
| formaldéhyde | 4.24, 4.32 |
| formol | 4.39 |
| glucose | 4.27, 4.29, 4.31 - 4.33, 4.38, 6.57 |

| | |
|---------------------|---|
| glycérine | 4.33 - 4.34, 4.40, 7.66, 7.68 |
| glycérol | 4.34 |
| hexane | 2.10, 2.14 |
| hexanol | 2.10 |
| hydrogène | 4.23 |
| méthane | 2.4 - 2.6, 4.23, 4.36, 5.50 |
| méthanol | 4.39 |
| monoxyde de carbone | 1.2, 2.3, 4.23, 4.36 |
| nitrate | 4.26 - 4.28, 4.31, 4.34 |
| oxygène | 2.4, 2.10, 4.24 - 4.25, 4.27, 4.29, 4.31, 4.35 - 4.36, 4.38 |
| ozone | 4.25 |
| pentane | 2.9 |
| phosphate | 4.26 - 4.28, 4.31, 4.33 - 4.35 |
| quartz | 2.3 |
| sulfate | 4.31 |
| toluène | 2.9 |
| substances fossiles | 1.2 |
| suc gastrique | 4.31, 4.33 |
| sucres | 3.18, 4.23 - 4.25, 4.30 - 4.34, 4.37 - 4.38 |
| sulfonation | 6.51, 6.53 |
| surface spécifique | 5.48 - 5.49 |
| suspension | 6.54 |
| syndet | 6.51 |
| synthèse | 6.51 - 6.52 |

T

| | |
|-------------------|-------------------|
| teflon | 4.42 |
| tensio-actif | 6.55 |
| terpènes | 5.50 |
| tétraèdre | 2.3 - 2.6, 2.8 |
| tétraédrique | 4.28 |
| textile | 6.51, 6.59 - 6.60 |
| thérébentine | 5.50 |
| thermodurcissable | 4.42 |
| thermoplastique | 3.20, 4.42 |
| thymine | 4.31 - 4.32, 4.35 |
| TNT | 7.66 |
| tourbe | 4.36 |
| trinitrocellulose | 7.65 |
| trinitroglycérine | 7.65 |
| trinitrotoluène | 7.66 |
| troposphère | 4.23 |
| typhus | 4.40 |

U

| | |
|---------------|------------------|
| ultra-violet | 4.23, 4.25, 4.41 |
| unicellulaire | 4.24, 4.28, 4.30 |
| uracile | 4.31 |
| Urey | 4.24 |

V

| | |
|---------------|-------------------------|
| Van der Walls | 2.3 |
| vapeur | 5.46 - 5.47 |
| vaporisation | 5.47 |
| végétal | 4.24 - 4.37, 4.40, 4.43 |
| végétaux | 1.2 |
| verre | 2.3 |
| vie sur terre | 1.1 - 1.2 |
| virus | 4.24 |
| viscose | 4.40, 6.57 |
| vitamines | 4.37 - 4.38 |
| vulcanisation | 4.40, 4.43, 7.64 |

W

| | |
|--------|------|
| Watson | 4.32 |
|--------|------|

X

| | |
|---------|------|
| xantine | 4.31 |
|---------|------|

Z

zooplancton 4.24, 4.26

