

Liaisons intermoléculaires et solvants



Thème C – constitution et transformations de la matière

C.3 Constitution de la matière : relation entre structure des entités chimiques et propriétés

L'étude des interactions entre entités chimiques a pour objectif d'interpréter, de prévoir ou de comparer des propriétés physiques : température de changement d'état, miscibilité, solubilité, formation de micelles et d'émulsions. Diverses illustrations et applications dans la vie courante ou au niveau du laboratoire (choix de solvant pour les synthèses et les extractions, interprétation des chromatogrammes sur couche mince) ou dans le domaine du vivant (double couche lipidique) peuvent être proposées.

C.3.1 Relation entre structure des entités chimiques et interactions à l'échelle des entités chimiques

Notions et contenus	Capacités exigibles
Polarisabilité d'une entité polyatomique.	Comparer qualitativement le caractère polarisable de deux entités chimiques polyatomiques.
Interactions de van der Waals. Liaisons hydrogène (interactions par pont hydrogène). Interactions ion-ion et ion-dipôle.	Citer les ordres de grandeur des énergies mises en jeu dans les liaisons covalentes, liaisons hydrogène, interactions de van der Waals et interactions ion-ion. Prévoir, à partir de leur nature et leur structure, les interactions entre entités chimiques.

C.3.2 Relation entre structure des entités chimiques et propriétés physiques macroscopiques

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Changements d'état des corps purs Température de changement d'état d'espèces chimiques moléculaires.</p>	<p>Prévoir ou interpréter l'évolution de températures de changement d'état d'espèces chimiques moléculaires en s'appuyant sur l'analyse des interactions entre entités chimiques associées.</p>
<p>Solubilité, miscibilité Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou d'un solide ionique.</p>	<p>Utiliser des données expérimentales pour en déduire les propriétés d'un solvant moléculaire. Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. Interpréter les différences de rapports frontaux de deux espèces chimiques lors d'une chromatographie sur couche mince. Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique dans un solvant donné.</p>
<p>Amphiphilie Espèces chimiques amphiphiles, micelles, structure schématique des membranes cellulaires. Émulsions.</p>	<p>Prévoir le caractère amphiphile d'une entité à partir de sa structure et interpréter sa solubilité dans un solvant. Interpréter la structure d'une association d'entités amphiphiles (micelle, bicouche, membrane cellulaire). Citer des exemples d'émulsions de la vie courante. Décrire la structure d'une émulsion en distinguant phase dispersée et phase continue. Interpréter les propriétés détergentes ou émulsifiantes des espèces chimiques amphiphiles.</p>

Rappels : les différents états de la matière

De manière simple, la classification la plus large des états de la matière comporte trois états, ou trois formes de la matière macroscopique, à savoir, le gaz, le liquide et le solide.

- Un gaz : fluide qui remplit le récipient qu'il occupe.

Molécule éloignée les unes des autres.

Mouvements désordonnés.

Liaisons intermoléculaires faibles : **Ce sont les interactions de Van der Waals.**

- Si la pression est faible, les molécules sont très éloignées les unes des autres, elles peuvent être décrites alors par un modèle du **gaz parfait** :

- molécules assimilées à des entités ponctuelles sans volume propre
- Molécules sans interactions les unes avec les autres.

Un gaz parfait obéit à une équation d'état, l'équation d'état des gaz parfait :

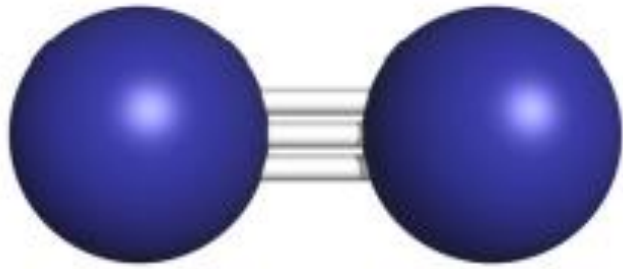
$$PV = nRT.$$

Phases condensées

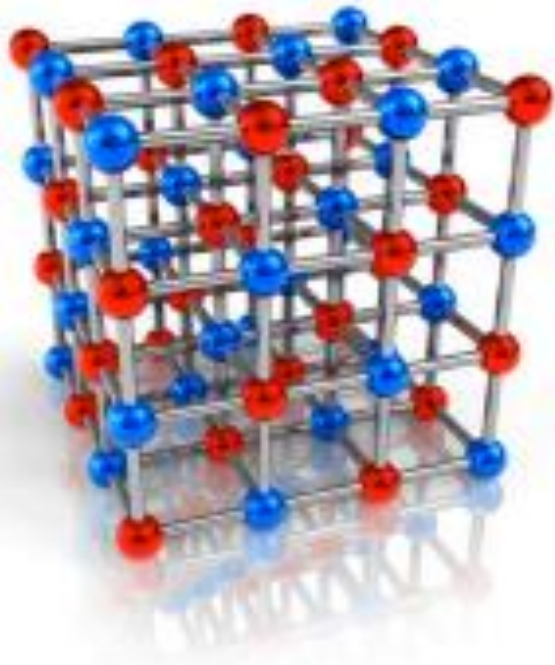
- Un liquide est aussi une forme fluide, mais qui a une surface bien définie, et qui remplit le fond du récipient. C'est un état compact mais qui est désordonné. Un liquide prend la forme du récipient qui le contient. Là encore, **ce sont les interactions de Van der Waals (ou éventuellement liaisons H)** qui maintiennent les molécules proches les unes des autres.
- Un solide conserve sa forme, quelque soit le récipient dans lequel il se trouve. Les distances entre les entités qui le constituent sont faibles et les interactions entre elles sont fortes : la cohésion du solide est forte et il est en général très rigide (cristaux covalents, moléculaires et ioniques).

Avant d'étudier les interactions de faibles énergies, classons les liaisons chimiques en liaisons fortes et en liaisons faibles :

Liaisons fortes		
Liaison covalente	Liaison réalisée par un doublet d'électron entre A et B. Electronégativités de A et B voisines	Ordre de grandeur : énergie de 200 à 500 kJ.mol⁻¹
Liaison ionique	Liaison réalisée entre ions A ⁺ et B ⁻ (donc de signes contraires). Electronégativités de A et B très différentes	Ordre de grandeur : énergie de 200 à 500 kJ.mol⁻¹
Liaison métallique	Liaison réalisée entre atomes A et B d'électronégativités faibles. Se forme si grand nombre d'atomes A et B	Ordre de grandeur : quelques centaines de kJ.mol⁻¹ Concernent les métaux de la classification périodique



Casser la triple liaison NN de la molécule de diazote nécessite $941 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: c'est une liaison très forte.



La température de fusion de NaCl(s) , chlorure de sodium, est relativement élevée (801°C) parce que la liaison ionique entre les anions Cl^- et les cations Na^+ est forte.

Liaisons faibles

Liaison hydrogène

Liaison réalisée par un atome d'hydrogène déjà lié à un atome électronégatif A, et un autre atome très électronégatif d'une autre molécule.

Ordre de grandeur :
énergie de **10 à 40 kJ.mol⁻¹**

Liaison de Van der Waals

Liaison réalisée par l'attraction entre dipôles permanents ou induits d'atomes ou molécules.

Ordre de grandeur :
énergie de **1 à 10 kJ.mol⁻¹**

Attention. Ne confondez pas rupture de liaisons covalentes et changement d'état.

Dans la molécule de dichlore Cl_2 , les deux atomes de chlore sont liés par une liaison **covalente**.



242,4 kJ.mol⁻¹



**Rupture d'une
liaison covalente.**

Deux atomes de chlore dissociés.

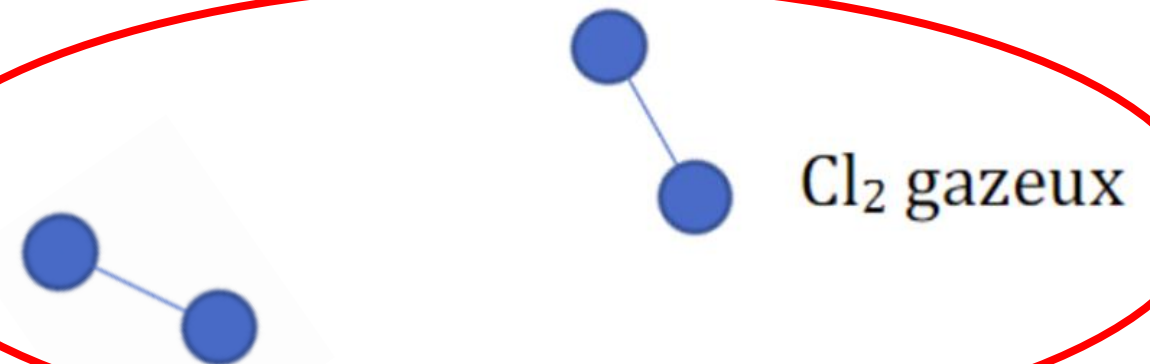


Liaisons de **Van der Waals** entre deux molécules de dichlore Cl_2 dans le liquide.

20,4 kJ.mol⁻¹



Les molécules de Cl_2 sont davantage espacées dans le gaz que dans le liquide.



Les interactions intermoléculaires*

D'origine électrostatique, elles proviennent d'interactions attractives entre ions et dipôles ou entre dipôles entre eux que ces dipôles soient permanents ou induits.

Elles dépendent bien entendu de la nature du milieu surtout de sa permittivité relative : ϵ_r

Ces interactions sont classées en deux types :

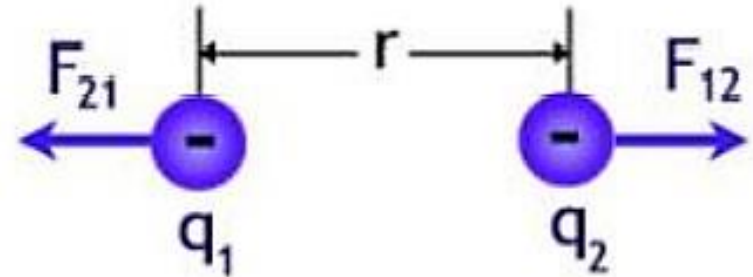
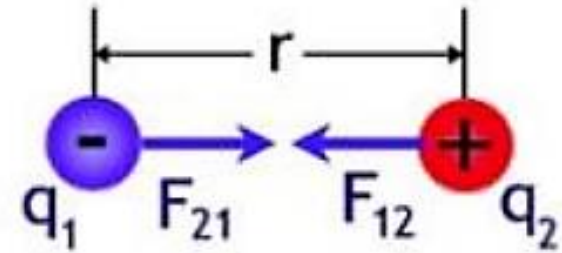
- les interactions de Van der Waals
- les liaisons hydrogène

** Possible en intramoléculaires.*

Préambule : Interaction ion-ion

Soient deux charges ponctuelles de signes opposés (respectivement identiques) à une distance r l'une de l'autre dans un milieu homogène donné. On appelle F l'intensité de la force attractive (respectivement répulsive) qui s'exerce entre ces charges. L'intensité F de cette force peut être modélisée par la loi de Coulomb

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{qq'}{r^2}$$



- $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ SI est la permittivité du vide
- ϵ_r est la permittivité relative du milieu dans lequel les charges interagissent; il s'agit d'une grandeur sans dimension

Substance	Permittivité relative ϵ_r
Air	1
Ethanol (20°C)	24,3
Eau (20°C)	80

Préambule. Les dipôles

- Qu'est-ce qu'un dipôle électrostatique ?

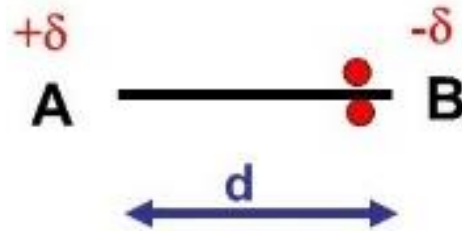
Deux charges $+q$ et $-q$ distantes de d forment un dipôle. Un dipôle est neutre.



$$\mu = q \cdot d$$

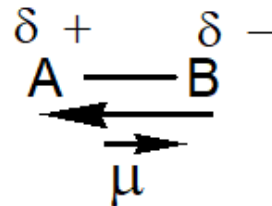
Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ (ou \vec{p}) est un vecteur orienté de la charge $-$ vers la charge $+$ et sa norme vaut : $\|\vec{\mu}\| = q \cdot d$ ($q > 0$).

- Il en est de même pour une liaison covalente polarisée.



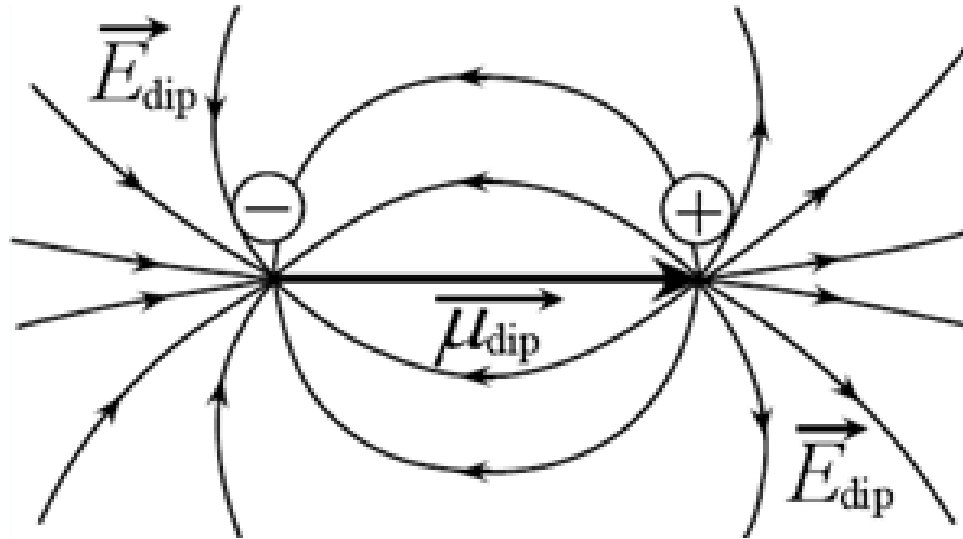
$$\mu = \delta e d$$

Une liaison polaire A-B se comporte comme un dipôle permanent et possède un moment dipolaire μ dirigé de B vers A tel que $\mu = \delta \cdot e \cdot d_{AB}$ avec δ fraction de charge élémentaire, ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C).



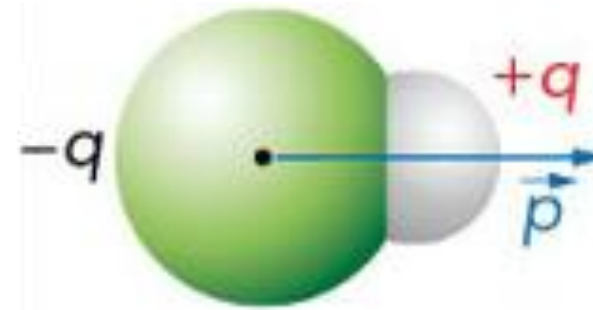
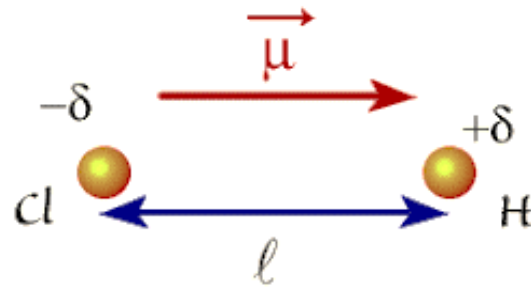
Propriétés des dipôles

Un dipôle crée un champ électrique \vec{E}_{dip} à son voisinage, les lignes de champ obtenues sont représentées ci-dessous.



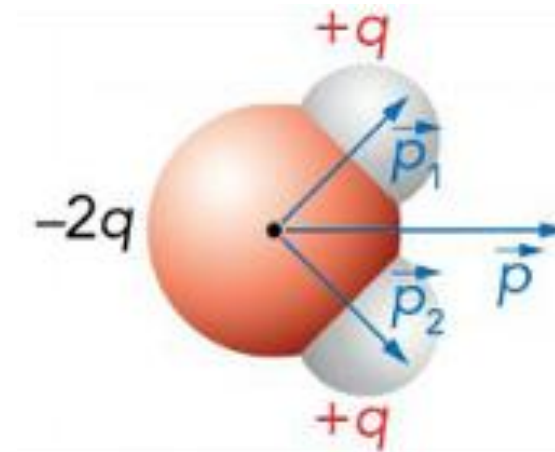
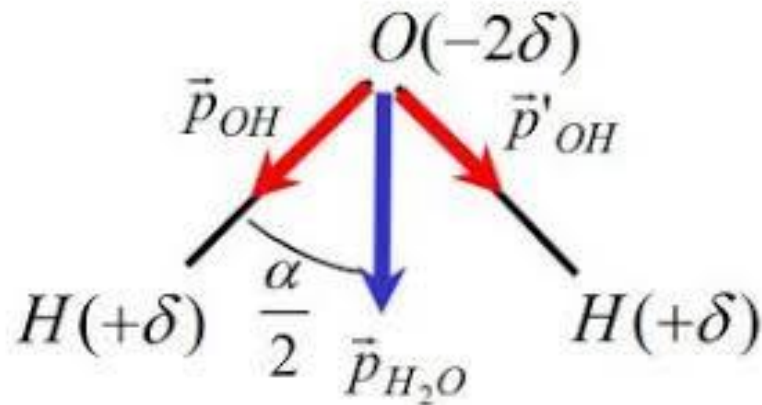
Un dipôle placé dans un champ électrique extérieur \vec{E}_{ext} prend une énergie potentielle et s'il est libre de ses mouvements, il se place de manière à aligner son vecteur moment dipolaire avec les lignes de champ du champ électrique \vec{E}_{ext} .

HCl molécule polaire linéaire diatomique :



H₂O molécule coudée triatomique : (le moment dipolaire total est obtenu en faisant la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison) :

- H-O : $p_{OH} = 0,95 \text{ D}$ (1 Debye (D) = $1/3 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$)
- Molécule H₂O (coudée AX₂E₂) : $p_{H_2O} = 2 p_{OH} \cdot \cos(\alpha/2)$ (avec $\alpha = 105^\circ$) d'où $p_{H_2O} = 1,8 \text{ D}$



Il faut évidemment connaître la polarité des liaisons et la géométrie de la molécule. Cf cours Classification périodique-Lewis-VSEPR à venir pour les polarités et géométries.

I₂ liaison apolaire

Une liaison apolaire comme I-I **ne possède pas de moment dipolaire permanent** mais sous l'action d'un champ électrique \vec{E} créé par une charge ou un dipôle (l'approche d'une autre molécule), le nuage électronique peut se déformer.

Il y a alors apparition d'une **dissymétrie dans la densité de probabilité de présence des électrons** qui donne naissance à un dipôle appelé **dipôle induit ou dipôle temporaire**.

Le moment dipolaire induit est proportionnel à E et de même sens :

$$\vec{\mu}_{induit} = \alpha \cdot \vec{E} \text{ avec } \alpha \text{ la polarisabilité de la liaison.}$$

La polarisabilité α caractérise la capacité d'une liaison apolaire ou polaire à se déformer sous l'action d'un champ électrique extérieur. La polarisabilité α a la même unité que (moment dipolaire/champ électrique) soit (C.m/V.m⁻¹) soit C.m².V⁻¹.

On trouvera plus fréquemment dans la littérature les valeurs de « volume de polarisabilité » α' : $\alpha' = \alpha/4\pi\epsilon_0$. α' s'exprime en m³.

Polarisabilité d'un atome ou d'une liaison :

C'est l'aptitude d'un nuage électronique d'un atome ou d'une liaison à se déformer sous l'effet d'un champ électrique ou à l'approche d'une espèce polarisée ou chargée.

Elle augmente avec la taille des atomes et diminue avec leurs électronégativités et elle est indépendante de la polarité .

$$\vec{P}_{\text{induit}} = \epsilon_0 \cdot \alpha \cdot \vec{E}_{\text{ext}}$$

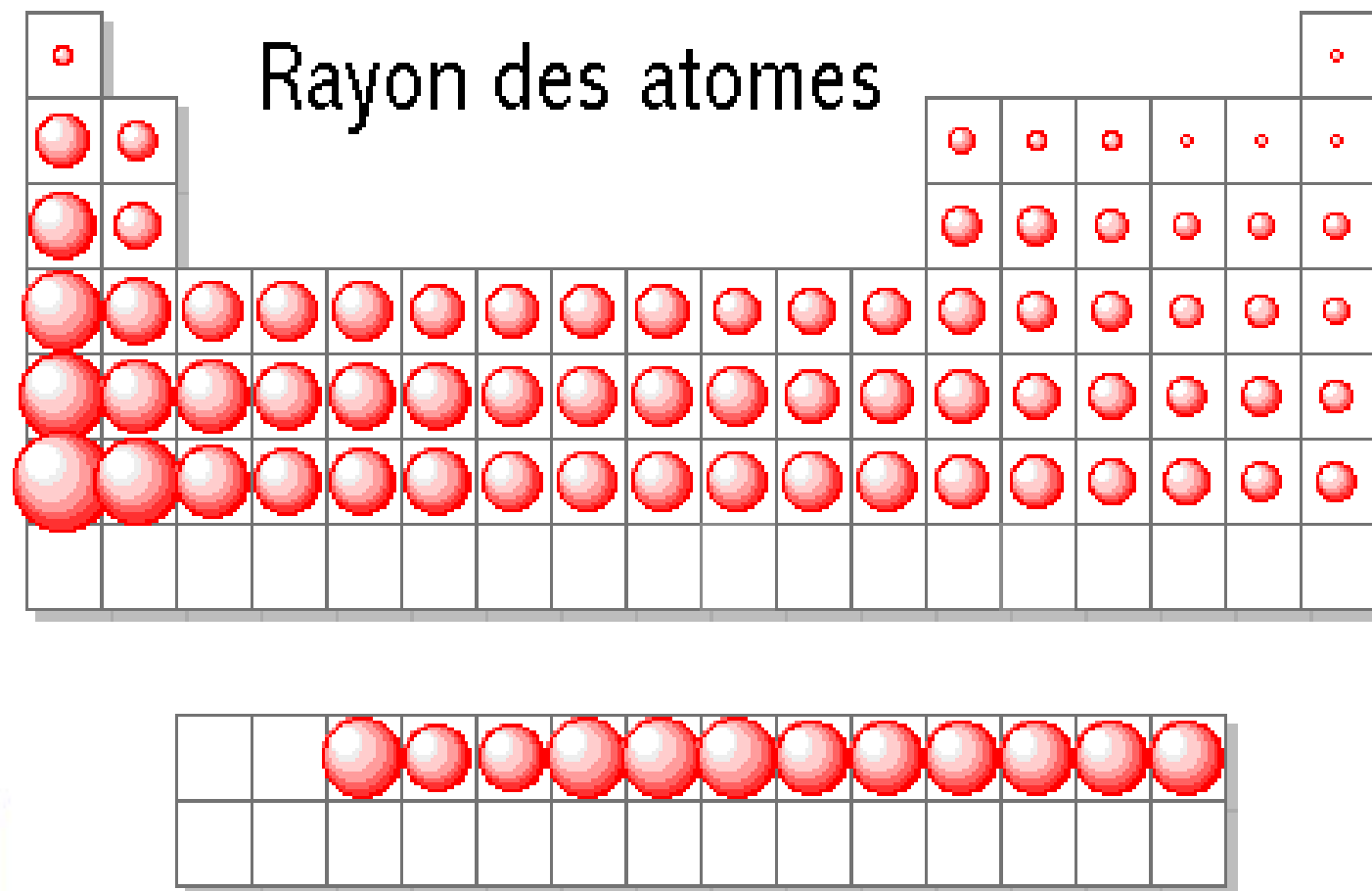
A possède un moment dipolaire permanent



B est apolaire mais **polarisable**



Le nuage de B se déforme et B se **polarise**

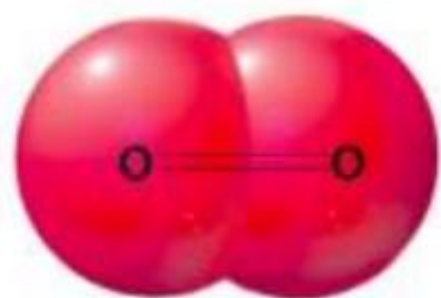


La polarité est statique. La polarisabilité est dynamique.

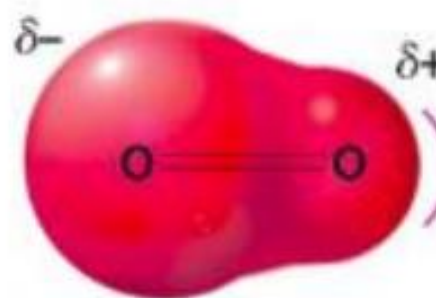
Ce qui compte le plus en réactivité chimique c'est la polarisabilité.

Quelques valeurs des polarisabilités des atomes et des ions dans les solides (10^{-24} cm^3) ^I																	
H																He	0,201
Li ⁺	Be ²⁺											B ³⁺	C ⁴⁺	N	O ²⁻	F ⁻	Ne
0,029	0,008											0,003	0,001		3,88	1,04	0,39
Na ⁺	Mg ²⁺											Al ³⁺	Si ⁴⁺	P	S ²⁻	Cl ⁻	Ar
0,179	0,094											0,052	0,017		10,2	3,66	0,62
K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se ²⁻	Br ⁻	Kr
0,83	0,47	0,286	0,185												10,5	4,77	2,46
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te ²⁻	I ⁻	Xe
1,4	0,86	0,55	0,37												14	7,1	3,99
Cs ⁺	Ba ²⁺	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
2,42	1,55																
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
*	La ³⁺	Ce ⁴⁺	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	1,04	0,73															
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

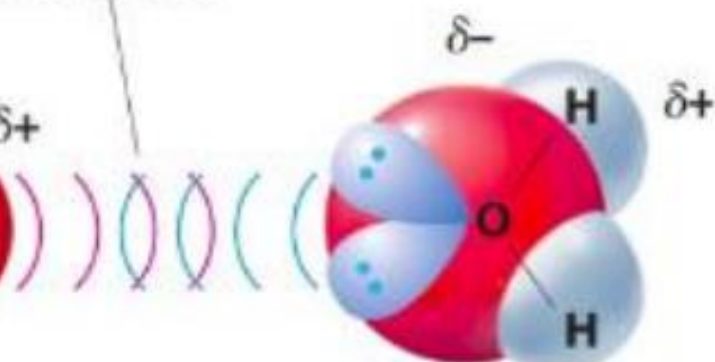
Dipole-induced dipole attraction



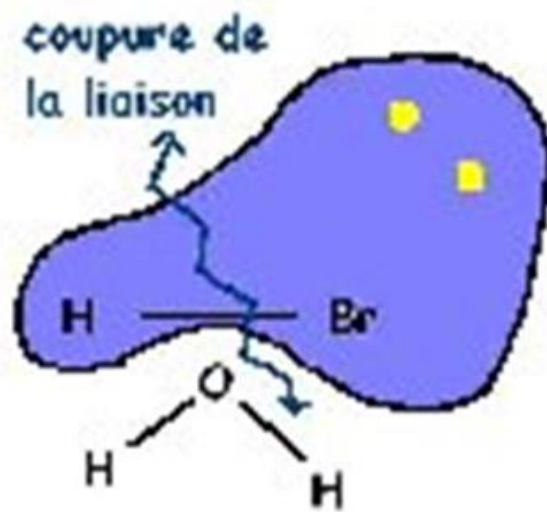
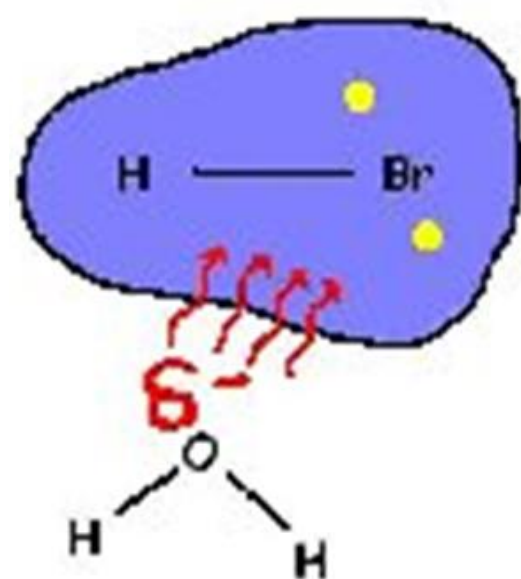
Isolated oxygen molecule (nonpolar)



Induced dipole (oxygen molecule)



Permanent dipole (water molecule)



Conjointement au phénomène statique de polarité, il s'agit d'un phénomène dynamique, la polarisabilité, qui caractérise l'aptitude d'un nuage électronique à se déformer sous l'effet d'un champ électrique extérieur.

Un atome ou une molécule est **d'autant plus polarisable** que les électrons (surtout de valence) sont peu attirés par le noyau.

Pour les dihalogènes, les polarisabilités sont (1 Angström = 1 Å = 10⁻¹⁰ m) :

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
α (Å ³)	1,2	4,6	6,9	8,5
r (Å)	0,50	1,00	1,15	1,40
T _{ébullition}	-188	-34	+59	+184

On observe que :

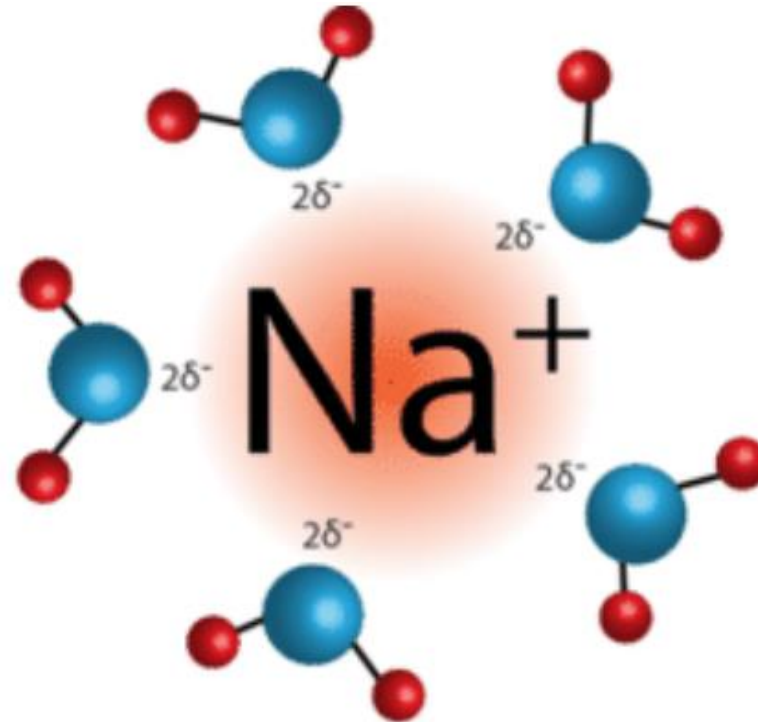
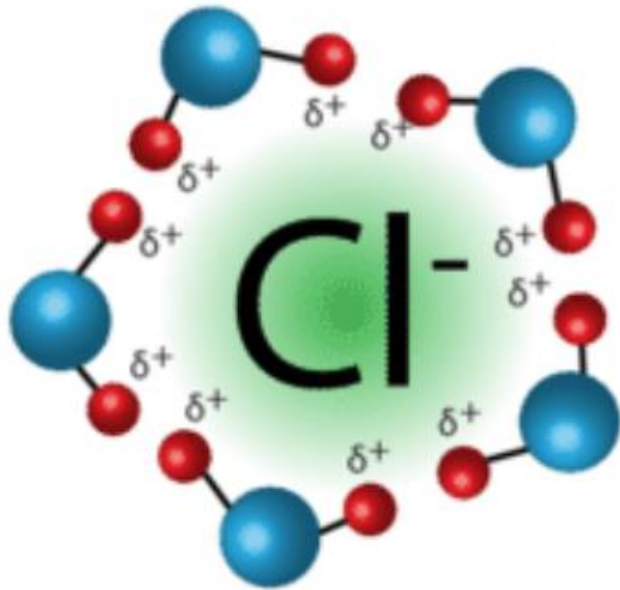
- **α augmente avec la taille des atomes** engagés dans la liaison (plus l'atome est gros, plus les électrons périphériques de la liaison sont éloignés du noyau et donc sont moins retenus)
- **α diminue lorsque l'électronégativité d'un atome augmente**

	p / D	$\alpha' / 10^{-30} \text{ m}^3$
Ar	0	1,66
CCl_4	0	10,5
C_6H_6	0	10,4
H_2	0	0,819
H_2O	1,85	1,48
NH_3	1,47	2,22
HCl	1,08	2,63
HBr	0,80	3,61
HI	0,42	5,45

Préambule : Interaction ion-dipôle

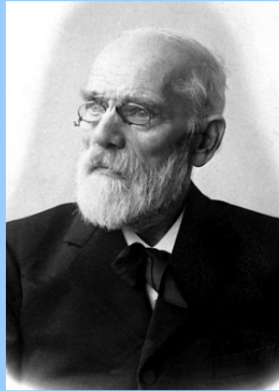
- La portée de cette interaction décroît en $1/r^2$, où r est la distance entre l'ion et le dipôle.
- L'énergie mise en jeu est de l'ordre de $100\text{--}500\text{ kJ.mol}^{-1}$

On explique ainsi qu'un solvant polaire solvate les ions par cette interaction ion-dipôle (voir partie solvants). Un ion de petite taille (charge concentrée) attire plus les molécules de solvant, et est donc plus solvaté qu'un ion de taille importante (charge diffuse). Les ions les plus solvatés seront les moins mobiles.



Les liaisons de Van der Waals.

C'est Van der Waals qui a suggéré qu'il y avait des interactions de faible énergie entre les molécules (par exemple I_2), ou entre les atomes de gaz nobles (Ne, Ar, Kr...). Il a ainsi proposé une équation d'état du gaz réel qui traduisait l'écart de comportement au gaz parfait (modèle théorique où les molécules de gaz n'ont aucune interaction avec les molécules voisines). Ce sont ces mêmes interactions qui assurent la cohésion dans les cristaux moléculaires.



Johannes Diderik Van der Waals

Physicien hollandais
né à Leyde en 1837
décédé à Amsterdam 1923

Prix Nobel de Physique en 1910

The Nobel Prize in Physics 1910 was awarded to Johannes Diderik van der Waals "for his work on the equation of state for gases and liquids".

Il existe trois types d'interactions de Van der Waals (VdW) :

- L'interaction de **Keesom** : dipôle permanent - dipôle permanent
- L'interaction de **Debye** : dipôle permanent – dipôle induit
- L'interaction de **London** : dipôle temporaire – dipôle induit

- Les molécules apolaires ou les atomes ne présentent que le dernier type d'interaction.
- **On constate que ce sont des forces de faible énergie (quelques kJ/mol) et de faible portée avec un potentiel en $1/d^6$ et une force en $1/d^7$ avec d la distance séparant les deux molécules en interaction).**

Cela signifie que **ces forces décroissent rapidement quand la distance augmente**. Cette interaction ne s'exerce donc qu'à de faibles distances (quelques centaines de picomètres). [*Lorsque la distance est multipliée par 2, l'interaction est divisée d'un facteur 2^6 soit 64*].

- **Ces interactions sont non dirigées, et de symétrie sphérique.** il n'y a pas de direction spatiale privilégiée, contrairement à la liaison covalente.

Interaction dipôle permanent-dipôle permanent :

Interaction de Keesom (1912).

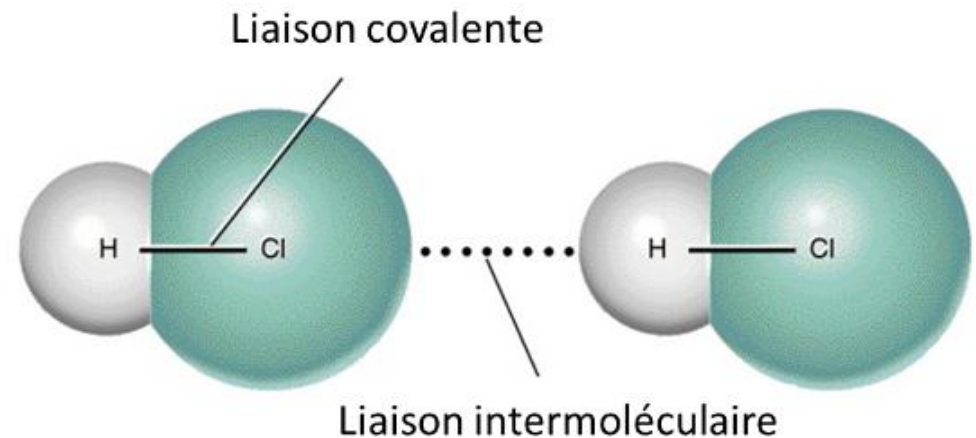
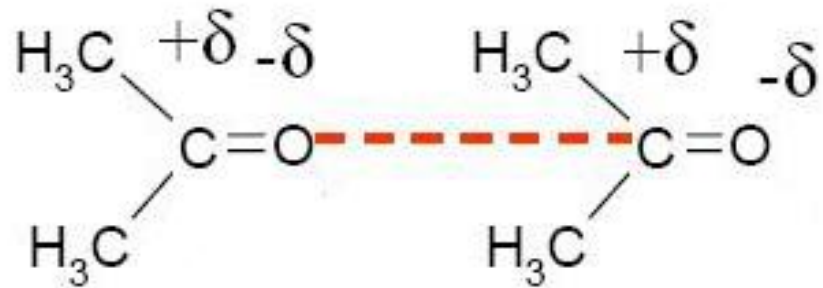
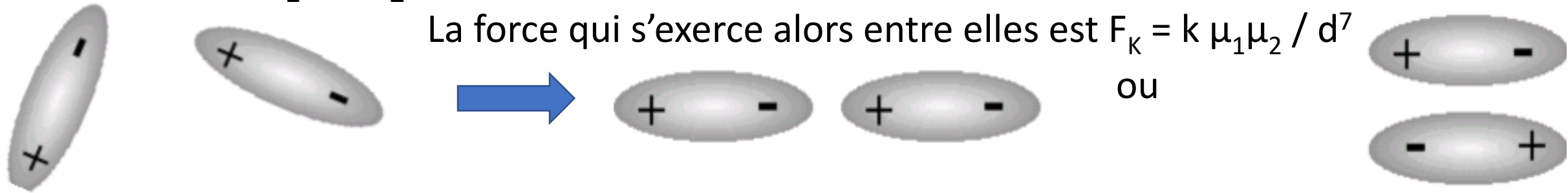


Willem Hendrik KEESOM

1876-1956

a solidifié l'hélium en 1926

Deux molécules polaires s'orientent afin d'aligner leurs moments dipolaires permanents μ_1 et μ_2 .



Interaction dipôle permanent-dipôle induit :

Interaction de Debye (1920)



Peter Joseph William DEBYE

(Maastricht, 1884 - Ithaca, 1966)

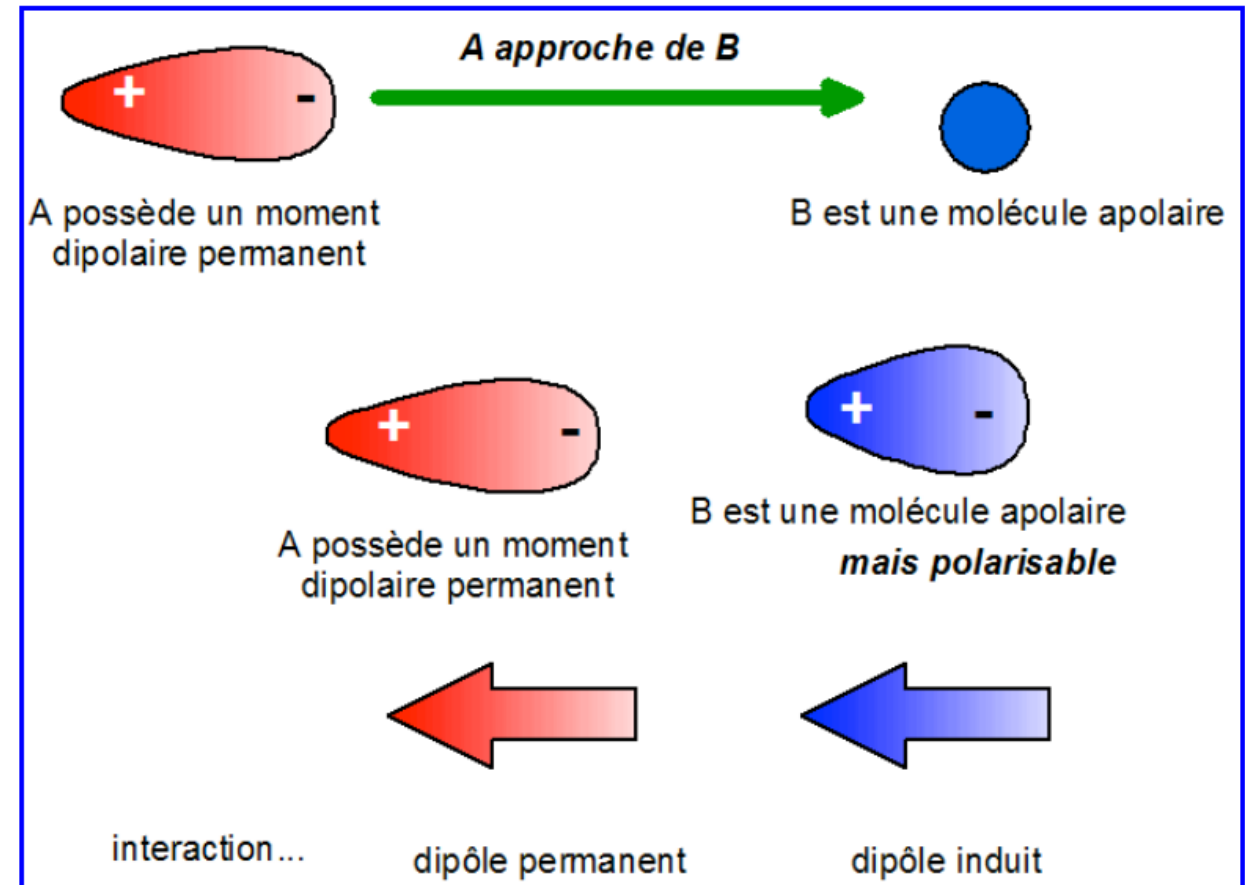
Prix Nobel de chimie en 1936

« Pour ses contributions à la connaissance de la structure moléculaire au travers de ses recherches sur les moments dipolaires et la diffraction X et électronique des gaz. »

Une molécule polaire polarise une molécule apolaire mais polarisable de son voisinage : il y a polarisation induite.

Les deux molécules s'orientent afin d'aligner le dipôle permanent et le dipôle induit.

La force qui s'exerce alors est $F_D = k' \mu^2 \alpha / d^7$ (α : polarisabilité de la molécule apolaire).



Interaction dipôle instantané – dipôle instantané :

interaction de London (1930)



Fritz LONDON

7 mars 1900 à Breslau en Allemagne

30 mars 1954 à Durham (USA)

Une molécule apolaire mais polarisable peut présenter un moment dipolaire instantané non nul dû à une non symétrie instantanée de son nuage électronique (le moment dipolaire moyen au cours du temps étant nul).

On interprète ainsi le fait que deux molécules apolaires proches puissent interagir entre elles : il apparaît en effet dans les deux molécules des moments dipolaires induits. On parle aussi d'interaction dipôle temporaire-dipôle induit.

La force qui s'exerce alors est $F_L = k'' \alpha_1 \alpha_2 / d^7$ (α_1 et α_2 polarisabilités des molécules apolaires).

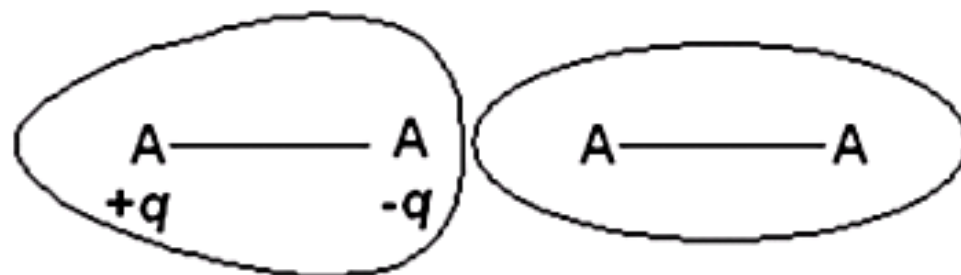
Molécule apolaire

Molécule apolaire



Dipole instantané

Molécule apolaire

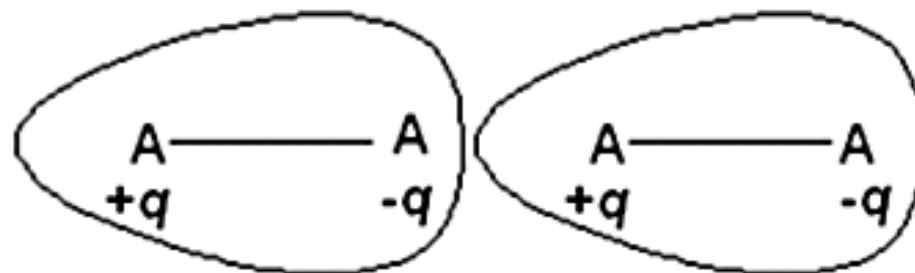


μ_1^*



Dipole instantané

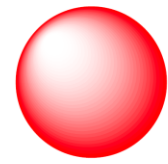
Dipole induit



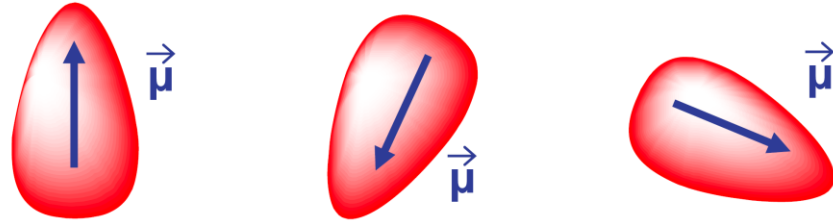
μ_1^*



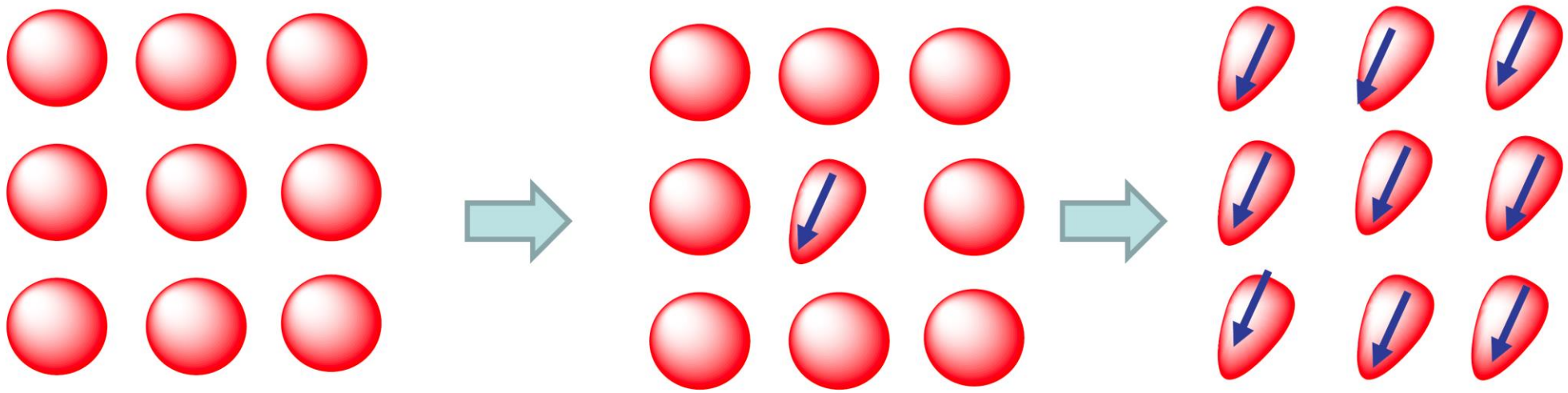
μ_2^*



distribution moyenne



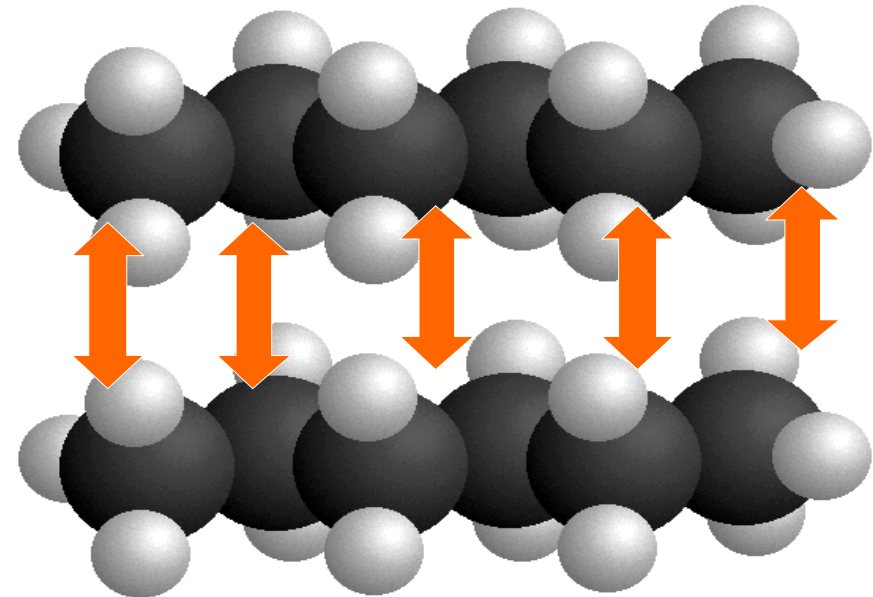
Moments dipolaires instantanés



C'est le cas de l'atome d'hélium.

A tout instant, statistiquement, les deux électrons ne sont pas distribués de manière homogène autour du noyau, bien que cela soit vrai en moyenne dans le temps. Il existe donc un moment dipolaire instantané qui, créant un champ \vec{E} , induit un moment dipolaire induit dans la molécule voisine, et ainsi de suite, de proche en proche. Ce moment dipolaire instantané est fonction de la polarisabilité de la molécule α et l'interaction qui en résulte est, en moyenne, attractive.

Interaction entre molécules d'hexane assurant leur cohésion à l'état solide ou liquide (hexane liquide à température ordinaire)



- Retenir que **plus les molécules sont polarisables, plus elles s'attirent.**
- La polarisabilité caractérise la capacité des nuages électroniques à fluctuer, donc à créer des moments dipolaires instantanés et induits.
- Les gros atomes (à gauche ou en bas du tableau périodique) sont les plus polarisables. S'ils sont gros, justement, c'est parce que leurs électrons sont peu liés aux noyaux donc plus fluctuants, plus sensibles à un champ extérieur.
- **Dans I_2 , le plus gros des dihalogènes, l'énergie d'interaction de London atteint $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui est exceptionnel pour une force de van der Waals.**

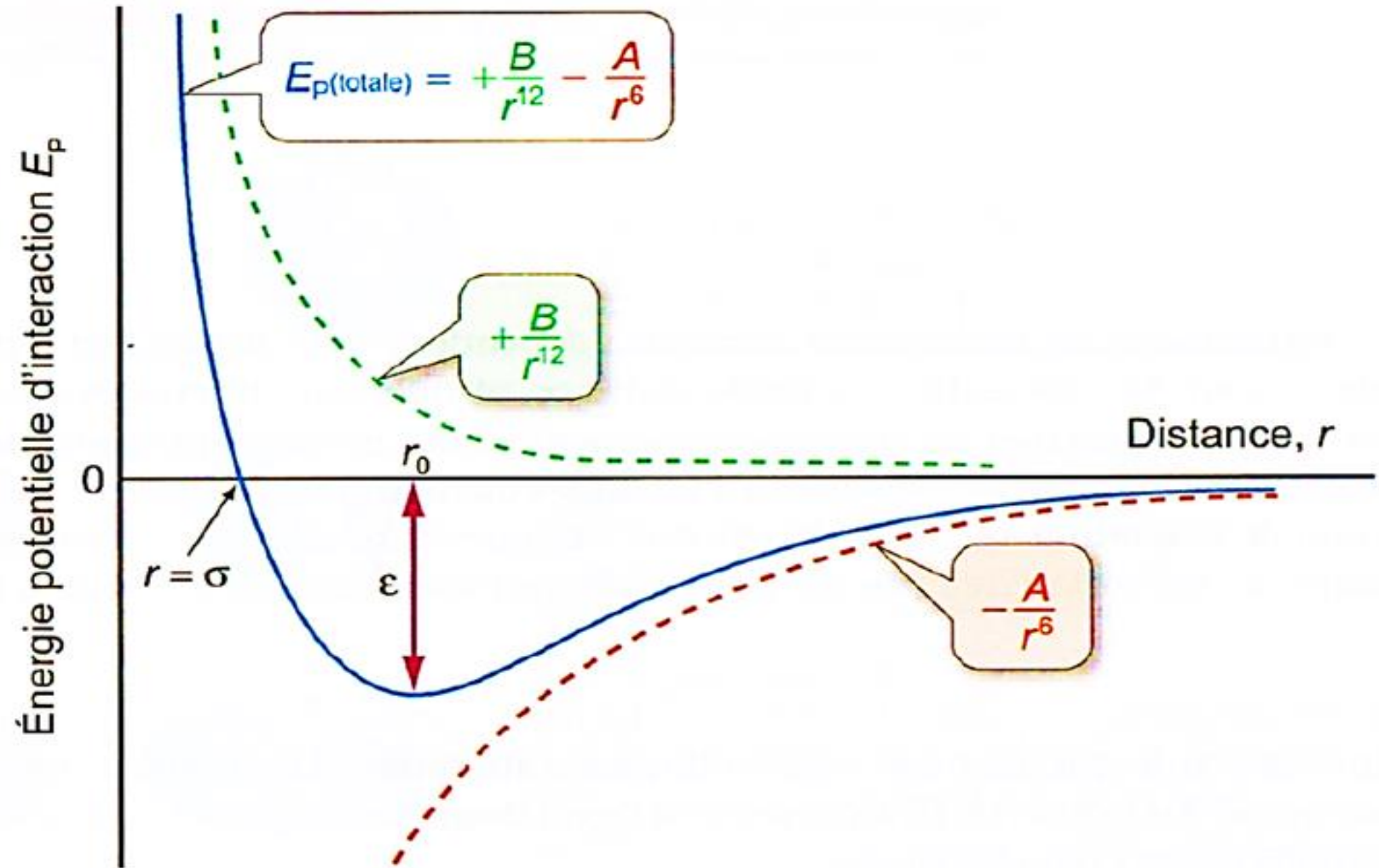
Bilan

- Les trois forces de van der Waals ont une expression d'énergie d'interaction en $\frac{1}{d^6}$; leur somme est donc également proportionnelle à $\frac{1}{d^6}$.
- Lorsque les molécules sont trop proches, on atteint le domaine d'impénétrabilité des atomes ; il y a donc à très courte portée une force répulsive, **la répulsion stérique**. Celle-ci est modélisable comme l'a proposé Lennard-Jones par une énergie en $\frac{1}{d^{12}}$.

A l'équilibre, la distance entre deux molécules est celle qui minimise l'énergie totale en prenant en compte attraction et répulsion.

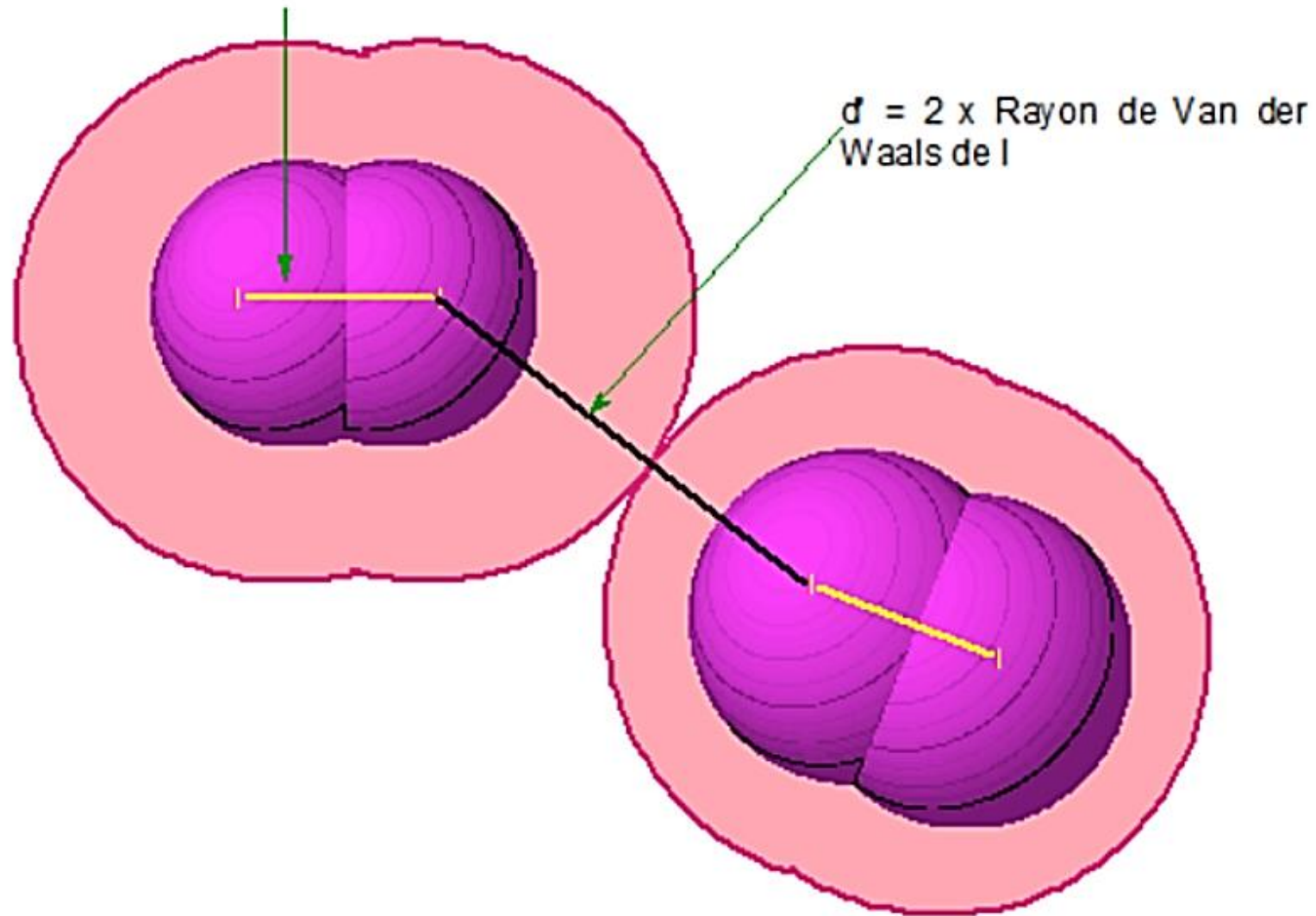
Décrite par le potentiel de Lennard-Jones, l'énergie globale d'interaction entre deux molécules (**courbe bleue**) est la somme des contributions attractives (**courbe rouge**) et répulsive (**courbe verte**).

On peut rechercher r_0 , correspondant au minimum de E_{tot} : Cette distance r_0 est la distance à l'équilibre et elle correspond à deux fois le rayon de Van der Waals de la molécule : $r_0 = 2 R_{\text{vdW}}$.



Exemple pour I_2

$d = 2 \times \text{Rayon covalent de I}$



	R_{cov}	R_{vdW}
H	37	120
N	75	155
O	73	150
F	71	155
Cl	99	180
Br	114	190
I	133	195

Proportion comparée des trois termes de l'interaction de Van der Waals

molécules	α (\AA^{-3})	μ (D)	%Keesom	%Debye	%London	E_{vdw} (kJ · mol ⁻¹)
Ne	0,39	0	0	0	100	0,27
Ar	1,66	0	0	0	100	0,55
Xe	4,11	0	0	0	100	0,94
CO	1,98	0,11	0,006	0,0003	99,99	0,64
CH ₄	2,60	0	0	0	100	1,5
HCl	2,63	1,08	9	5	86	3,4
HBr	3,61	0,78	2	2	96	3,8
HI	5,44	0,38	0,1	0,5	99,4	4,1
CH ₃ Cl	4,56	1,87	24	8	68	4,0
NH ₃	2,26	1,47	34	9	57	6,2
H ₂ O	1,48	1,85	69	7	24	17,3

Référence : *Liaisons intermoléculaires*, A.Gerschel, InterÉditions/CNRS Éditions

Conclusion :

- La force de London est la seule à intervenir dans le cas de molécules apolaires.
- Pour les molécules polaires, les trois types de forces interviennent. **La force de London est souvent très largement majoritaire, sauf pour les molécules polaires mettant en jeu des petits atomes, très peu polarisables : H₂O, NH₃.**
- La distance moyenne entre des molécules dans un gaz à faible pression est d'environ 3 nm, celle dans l'eau liquide est de 0,3 nm. **Comme les forces de Van der Waals sont proportionnelles à $\frac{1}{d^7}$, les interactions dans un gaz sont donc environ 10⁷ fois plus faible que dans un liquide ! C'est pour cela que le modèle des gaz parfaits peut être utilisé dans la majorité des cas.**
- À l'état liquide, l'agitation thermique (qui augmente avec la température), est suffisante pour permettre aux molécules de se déplacer en permanence (les liaisons intramoléculaires se cassent et se reforment en permanence). Ce qui n'est pas le cas à l'état solide.
- HI, molécule la moins polaire des halogénures d'hydrogène (HF, HCl, HBr, HI), est la plus polarisable et va donc présenter la plus importante interaction de London. On vérifie que le plus souvent, c'est l'interaction de London qui prime sur les autres.

Une première conséquence : influence sur la température de changement d'état

➤ Molécules non polaires

Seule la force de London intervient. L'interaction est d'autant plus forte que la polarisabilité augmente.

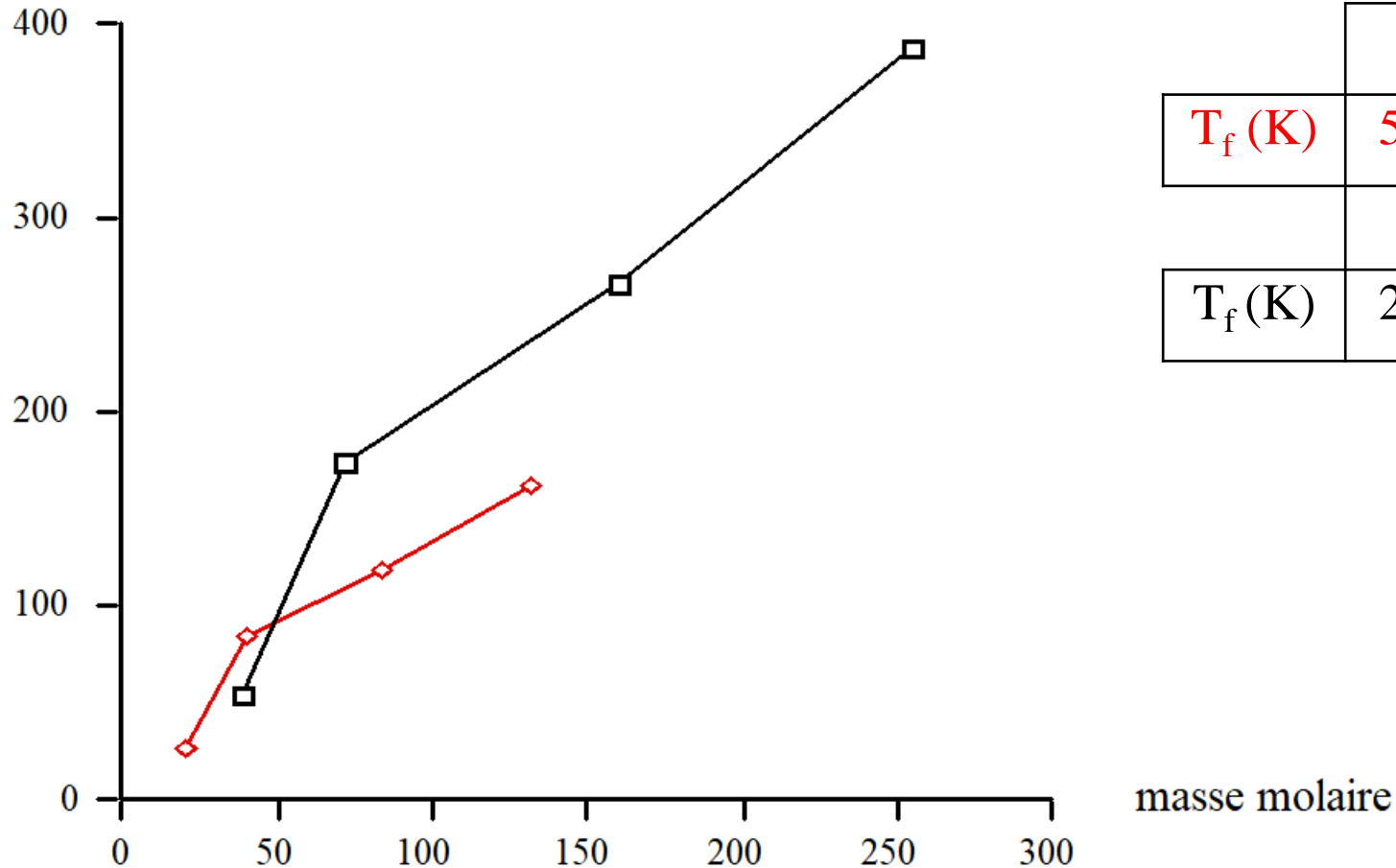
Dans une série semblable, les températures de changement d'état augmentent donc avec la masse molaire.

- Températures d'ébullition des alcanes linéaires :

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
T _{eb} (°C)	-162	-89	-42	0	36

- **Températures de fusion des dihalogènes et des gaz nobles :**

température de fusion



	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
T_f (K)	53,53	172,17	265,9	386,7
	Ne	Ar	Kr	Xe
T_f (K)	24,48	83,78	116,6	161,3

L'évolution globale du point de fusion est donc conforme à l'évolution de la polarisabilité.

On constate par ailleurs que pour F_2 et Ne les points de fusion sont beaucoup plus bas que l'extrapolation de la courbe laisserait supposer. Ceci est interprété par la quasi-absence de liaison intermoléculaire, les espèces n'étant pratiquement pas polarisables.

Le cristal de I_2 a une température de fusion très élevée si on compare à tous les cristaux moléculaires de type A_2 ou A (gaz noble) à cause de la très grande polarisabilité de l'iode :

solide	energie de cohésion en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	température de fusion en K
neon	2.5	24
argon	8.5	84
krypton	12	117
xenon	16	161
dihydrogène	1	14
dioxygène	8.6	54
dichlore	31	172

de H_2 à Cl_2 ou de Ne à Xe : nuage électronique de plus en plus gros, polarisabilité de plus en plus forte, **interaction dipôle induit /dipôle induit** de plus en plus forte.

À présent, vous devez pouvoir expliquer ces différents états physique à 298 K sous 1 bar.

Chlore		Gaz vert	Du grec <i>khlôros</i> , vert
Brome		Liquide rouge orangé (surmonté d'une vapeur orange de dibrome)	Du grec <i>bromos</i> , fétide
Iode		Solide violet foncé présentant un certain éclat	Du grec <i>iôdos</i> , violet

➤ Molécules polaires

Dans ce cas, les 3 composantes F_K , F_D et F_L s'ajoutent.

Globalement l'interaction est donc plus importante qu'entre molécules non polaires. Les molécules polaires ont des températures d'ébullition plus élevées que les molécules non polaires de caractéristiques voisines (masse molaire en particulier).

- l'éther méthylique (méthoxy-méthane) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$:

$M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$, $T_{\text{éb}} = -25 \text{ °C}$

- l'alcane correspondant : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$,

$M = 44 \text{ g.mol}^{-1}$, $T_{\text{éb}} = -42 \text{ °C}$.

La liaison Hydrogène.

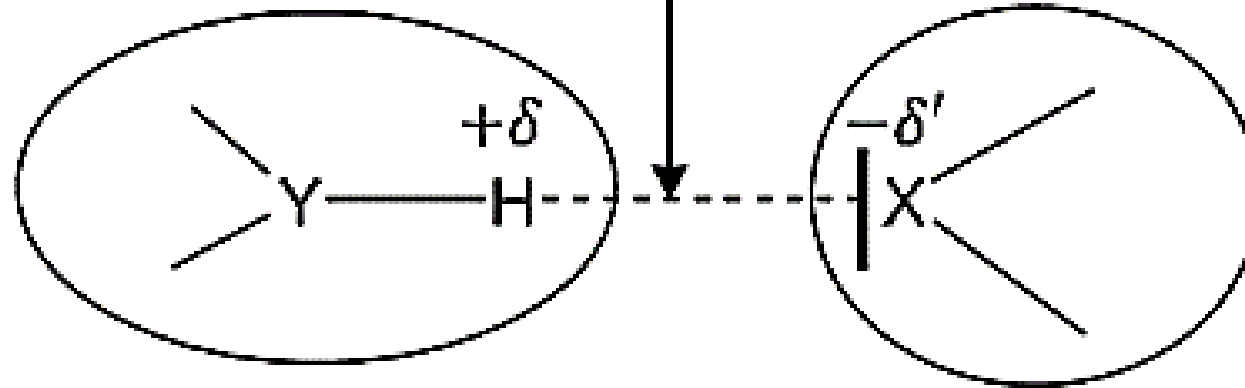
La liaison hydrogène est une interaction dipôle permanent /dipôle permanent entre un groupement A-H fortement polaire (où A est un atome d'oxygène, d'azote, de soufre, de fluor donc beaucoup plus électronégatif que H) et un groupement comportant un atome de petite taille possédant un doublet non liant et électronégatif (oxygène O, azote N, halogène F (Cl)).

On la distingue des autres interactions dipôle permanent/dipôle permanent car son énergie de liaison est plus forte (et les longueurs de liaison plus faibles).

L'interaction est principalement de nature électrostatique, mais elle possède également un certain caractère covalent, ce qui explique son **intensité** ($\approx 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'eau) et sa **directionnalité** (Y, H et X tendent à s'aligner).

liaison hydrogène

Attention : X doit être de petite taille



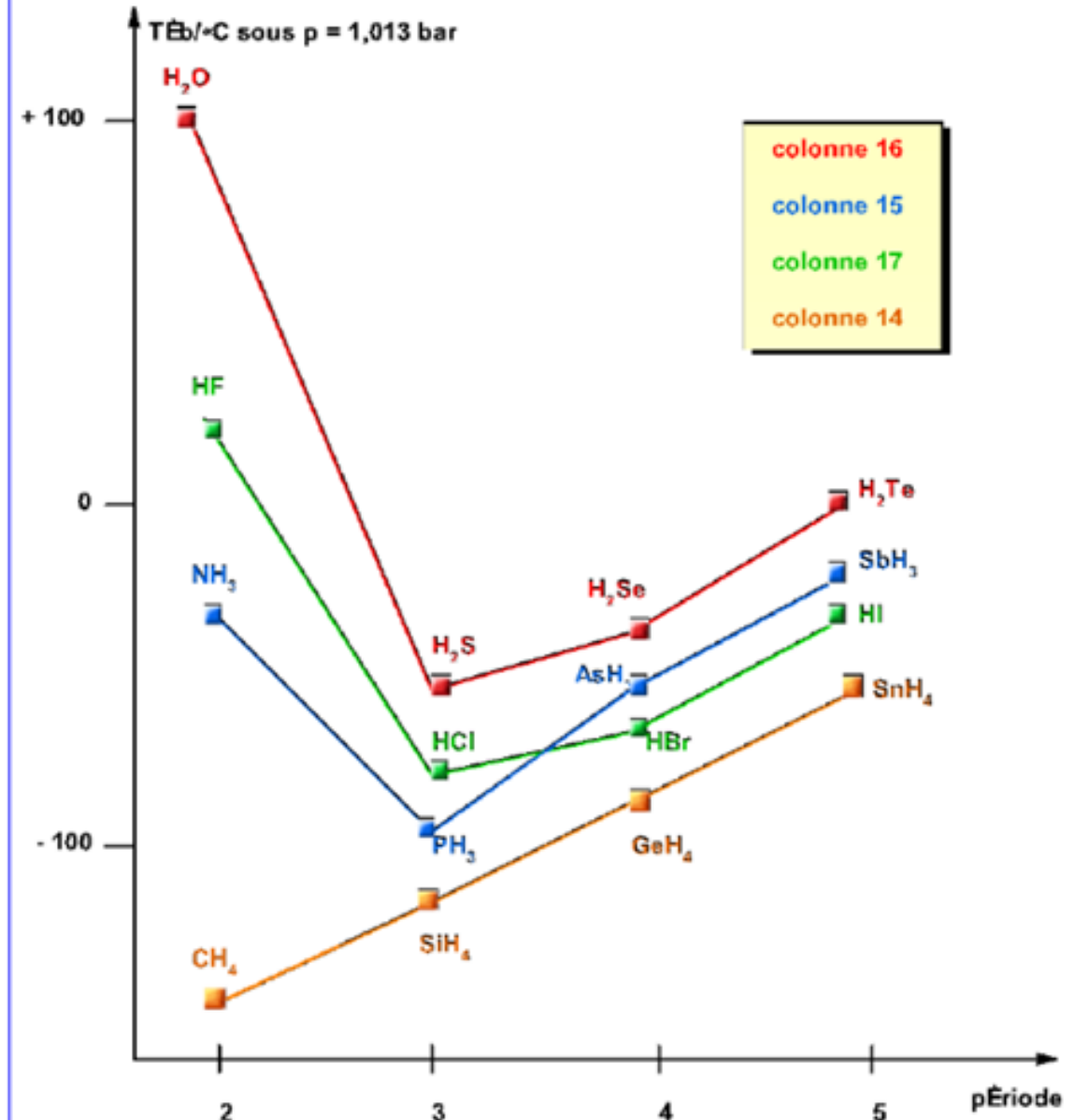
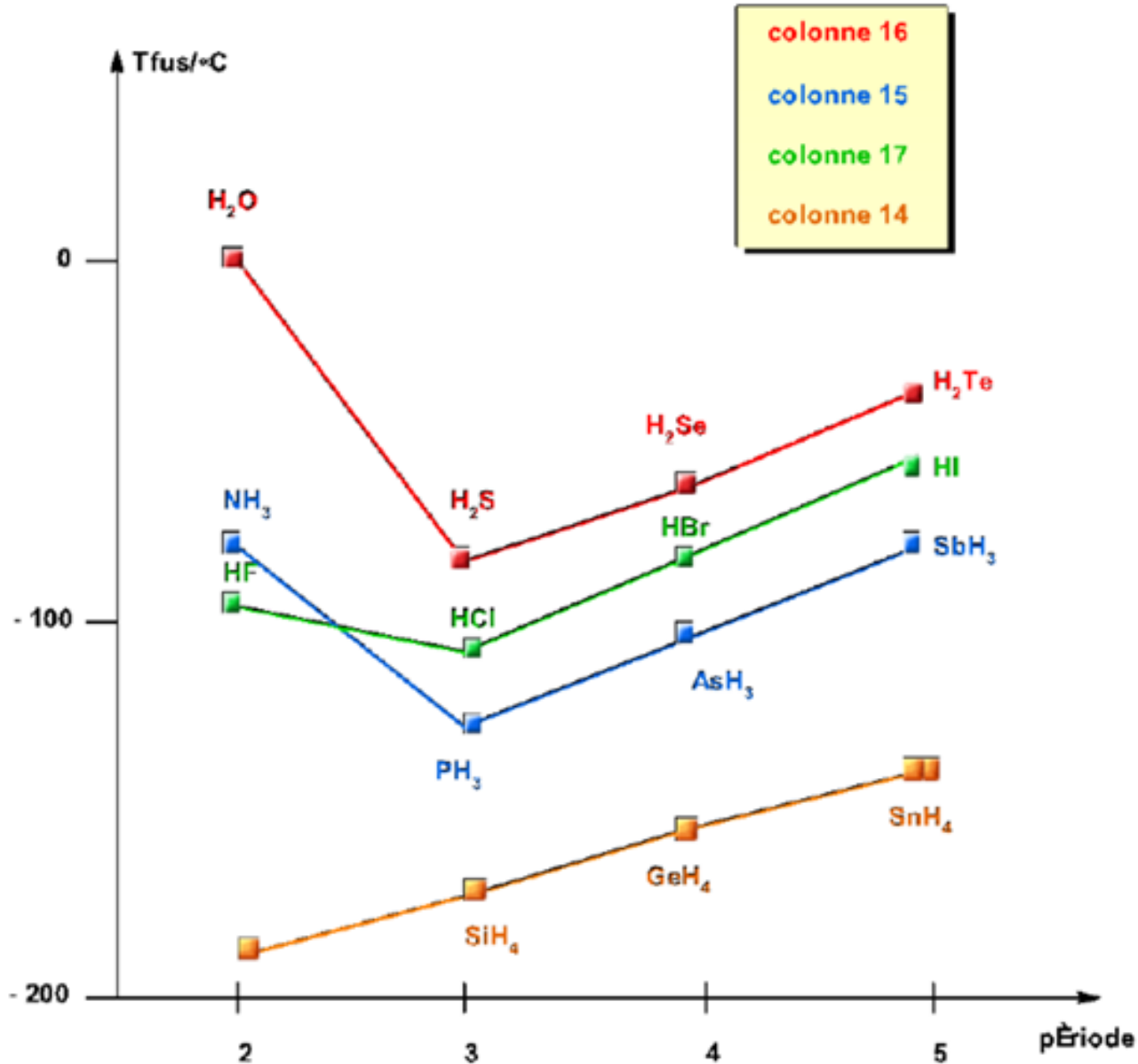
molécule A

« donneuse » de liaison
hydrogène ou **protogène**

molécule B

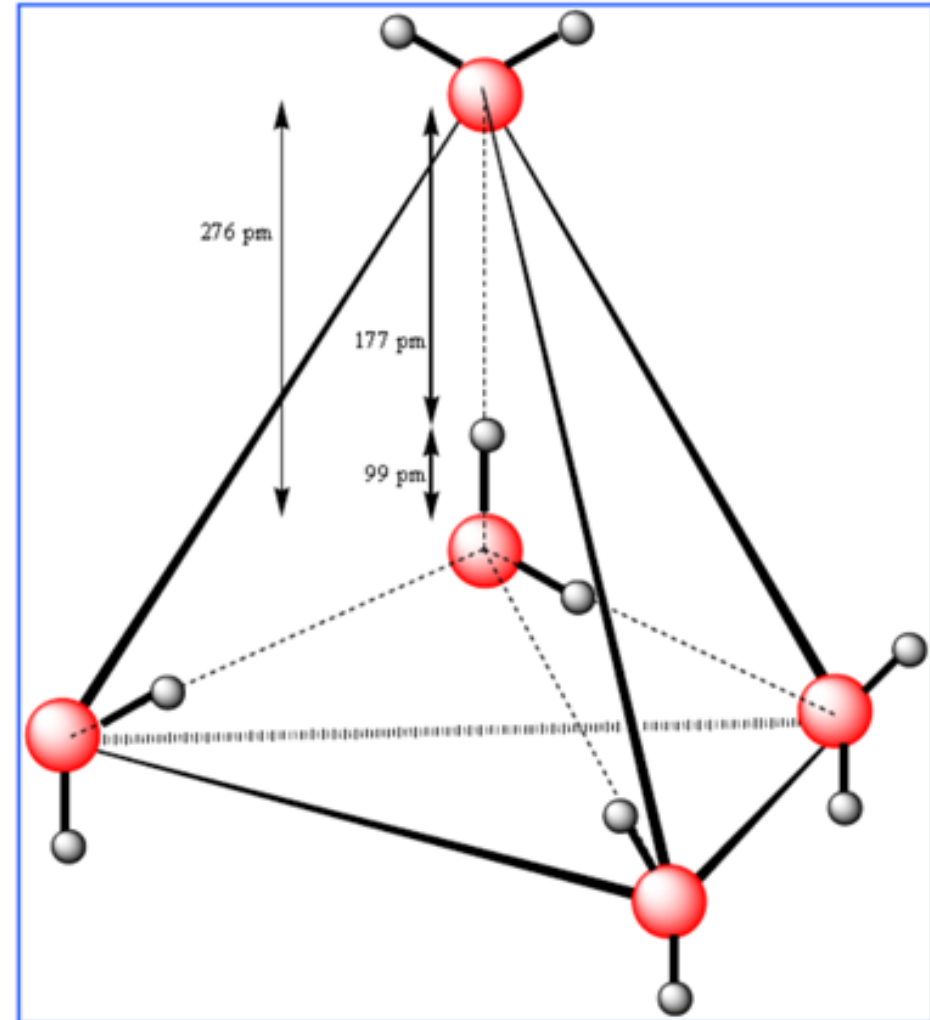
« acceptrice » de liaison
hydrogène ou **protophile**

➤ Cette liaison hydrogène explique les températures de changements d'état anormalement élevées de l'eau comme le montrent les deux graphes ci-dessous :



Plus un atome est gros plus il est polarisable et plus l'interaction de type London sera forte. On s'attend donc à une augmentation de la température de changement d'état pour une famille HA lorsqu'on descend la colonne. **L'allure des courbes fait apparaître des valeurs anormalement élevées pour les points de fusion et d'ébullition de H₂O, HF et NH₃ dues aux liaisons Hydrogène.** Pas pour le méthane car les liaisons C-H ne sont pas polaires et donc pas de H chargé δ^+ .

Dans la glace, chaque atome H participe à une liaison covalente et à une liaison hydrogène et chaque oxygène à deux liaisons covalentes et deux liaisons hydrogène :

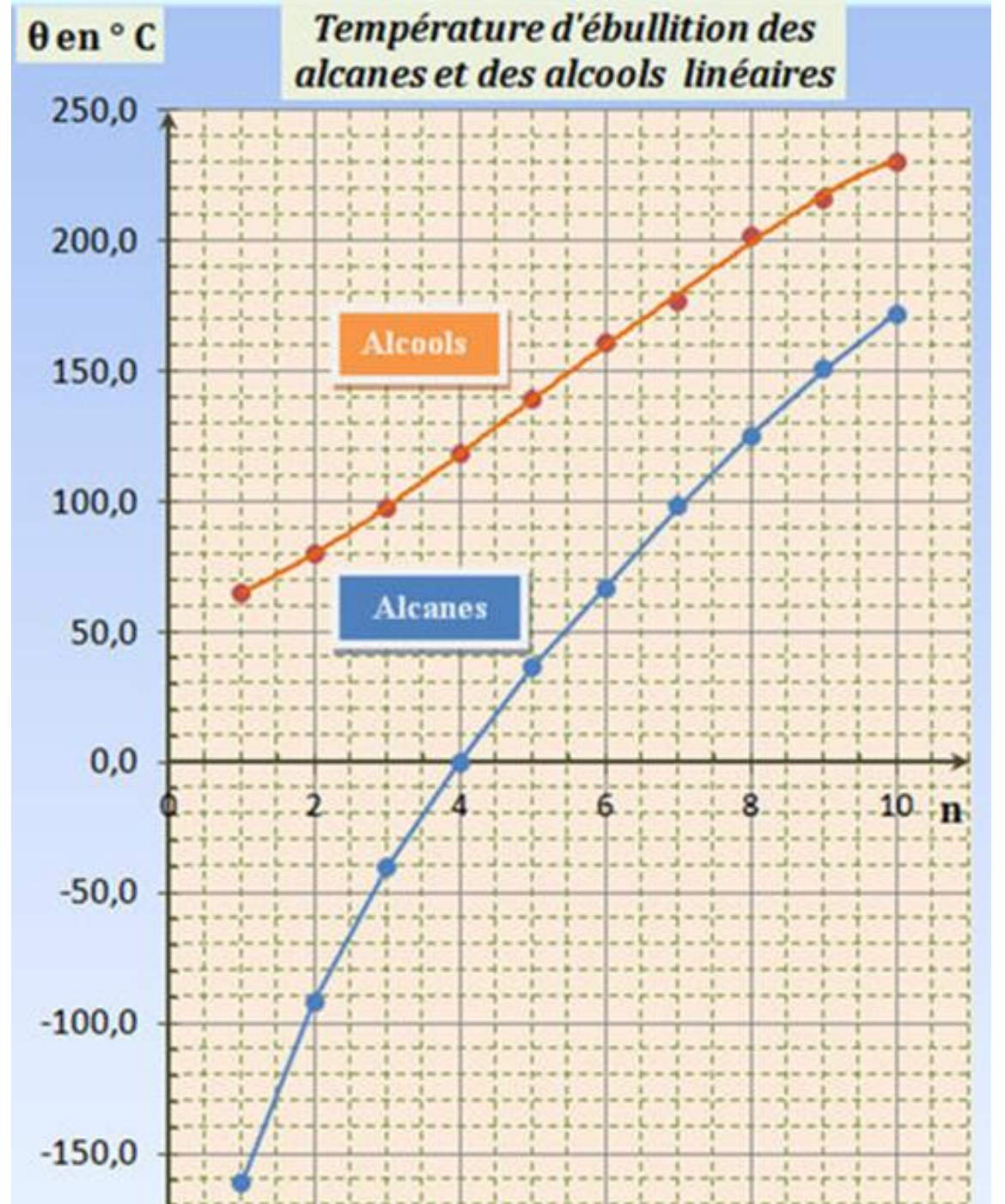


➤ Autre exemple d'influence sur les changements d'état :

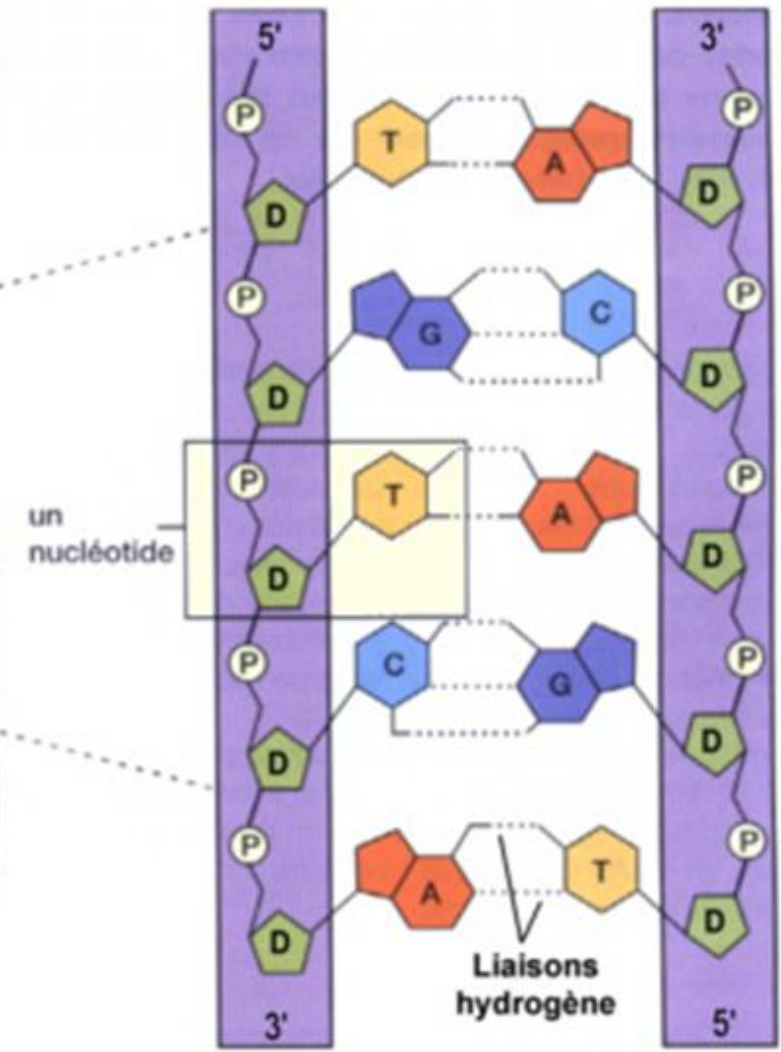
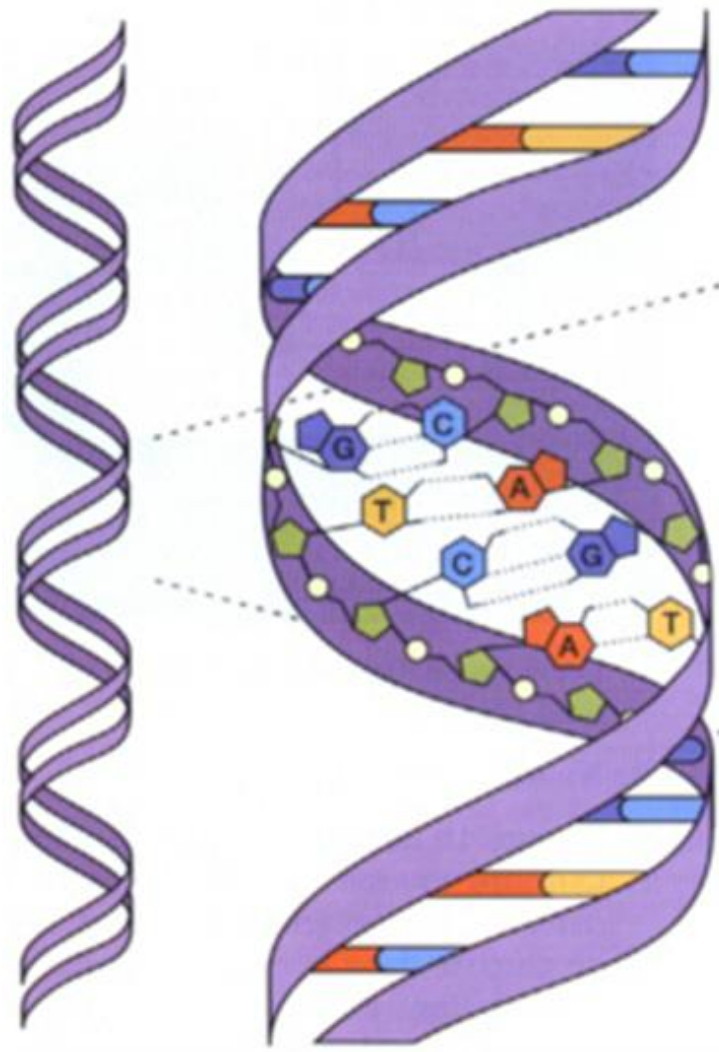
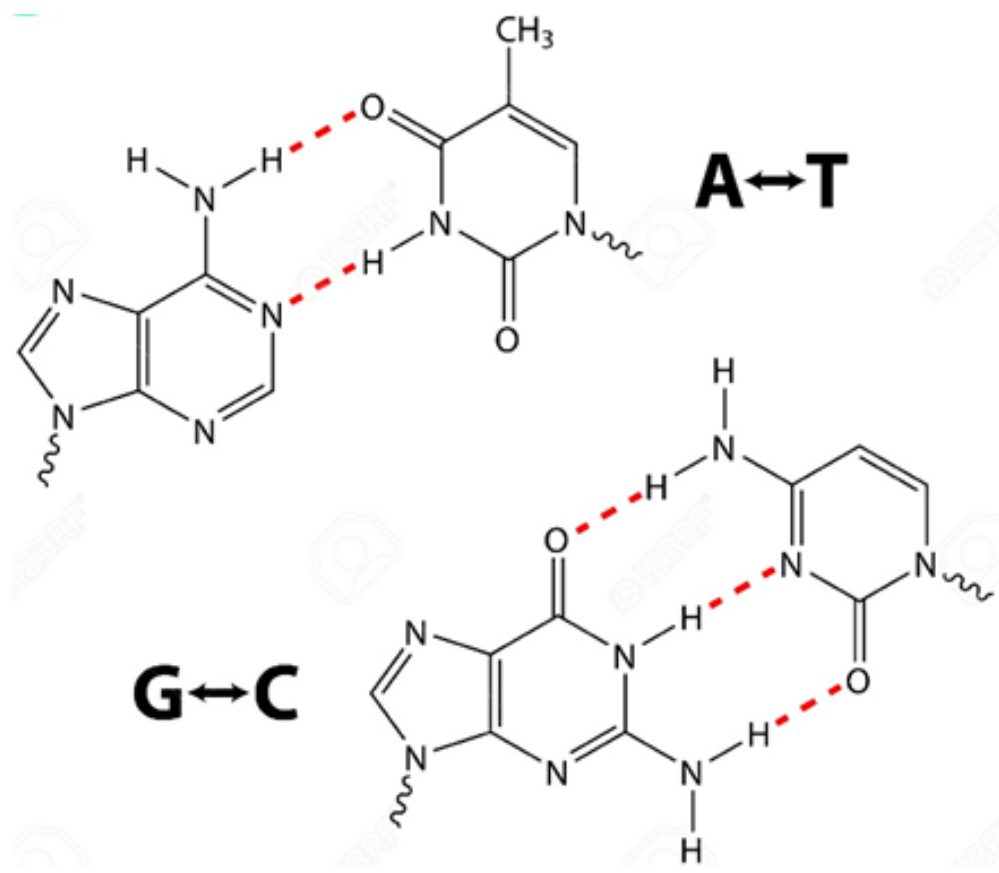
CH₃-CH₂-Cl	CH₃-CH₂-OH
M = 46 g.mol⁻¹	M = 46 g.mol⁻¹
μ = 2,06 D	μ = 1,71 D
T_{éb} = 12°C	T_{éb} = 78°C

Les deux composés ont la même masse molaire. Le chloroéthane étant plus polaire, l'on peut penser que les interactions de Van der Waals entre les molécules de chloroéthane sont plus fortes qu'entre les molécules d'éthanol. Mais la température d'ébullition de l'éthanol est nettement plus élevée. Il ne suffit pas d'invoquer les interactions de Van der Waals pour justifier la cohésion bien plus importante entre les molécules d'éthanol. Il y a une autre interaction : la liaison hydrogène.

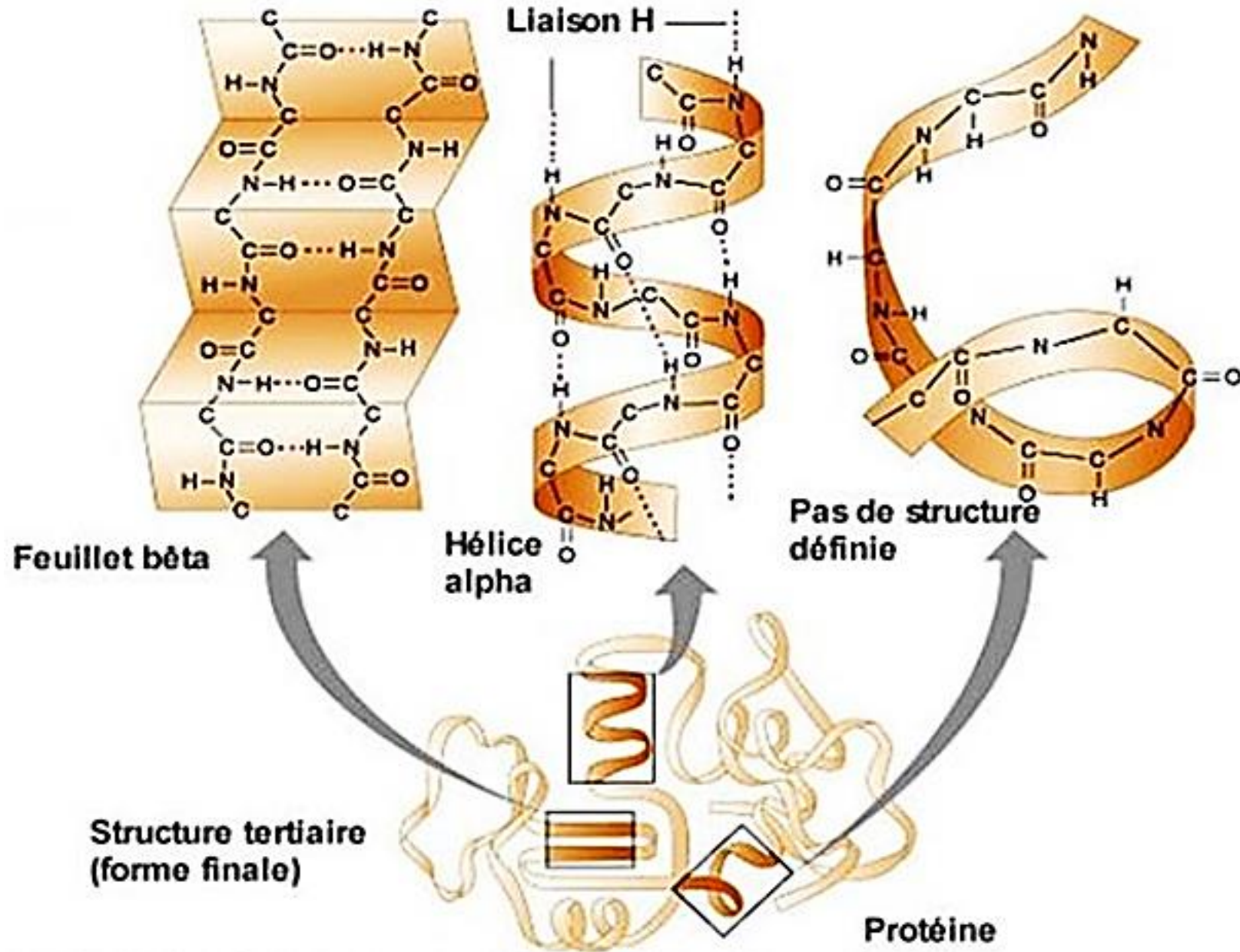
Même explication pour la températures de changements d'état élevées des alcools comparées à celles des alcanes de nombre n de Carbone :

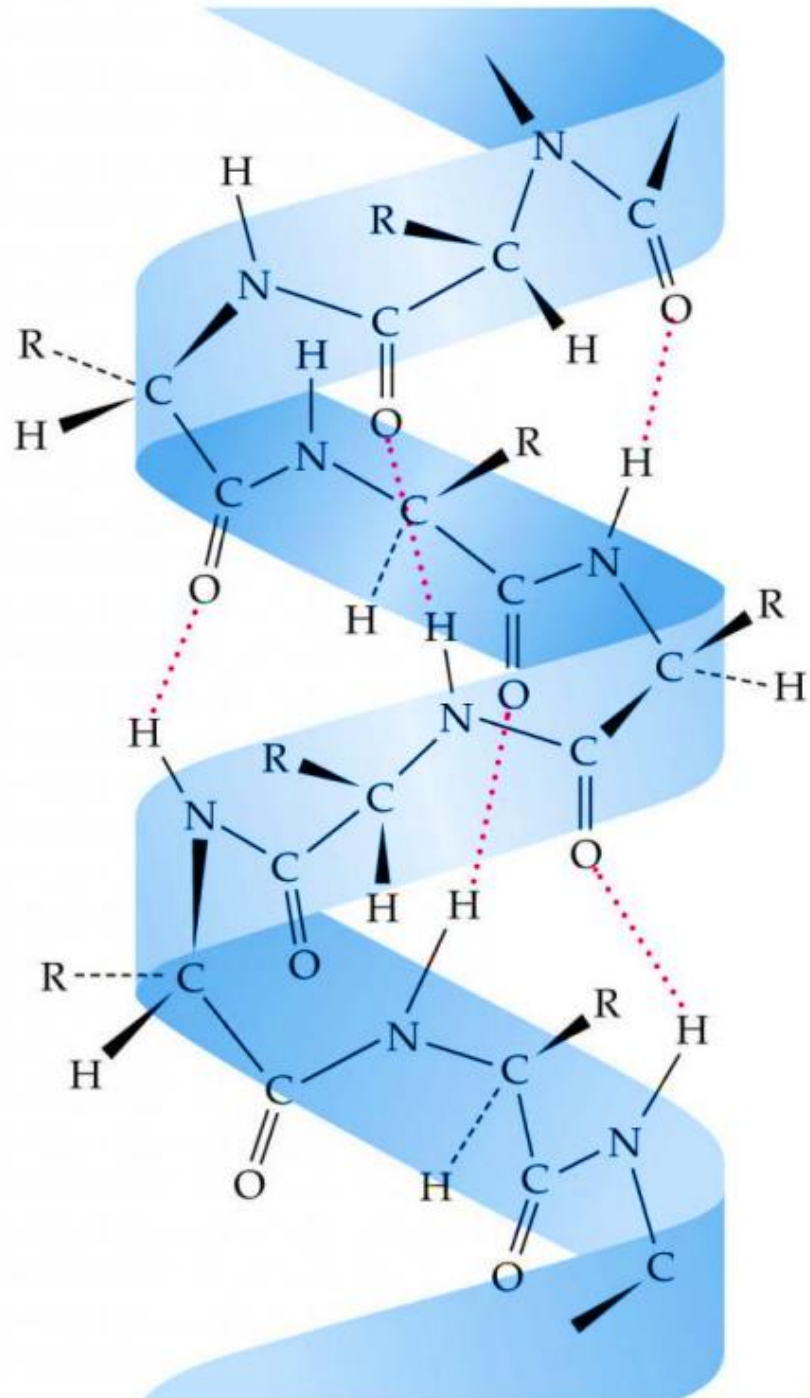
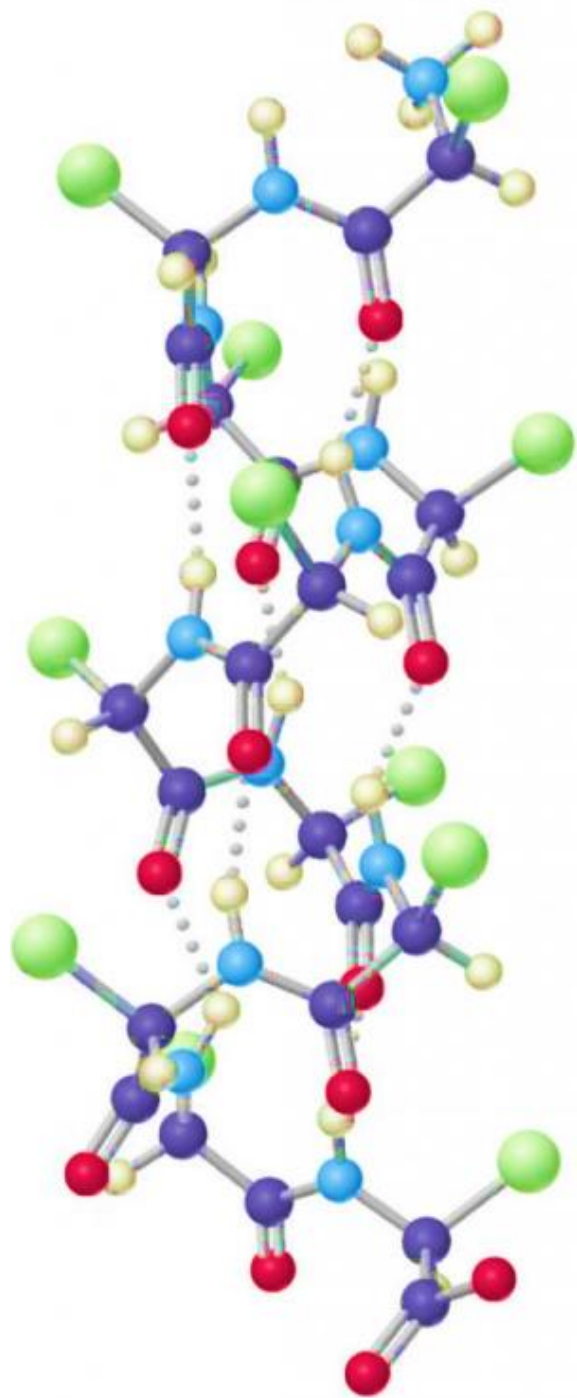


➤ Structure en hélice de l'ADN : Entre base A et T et entre bases G et C

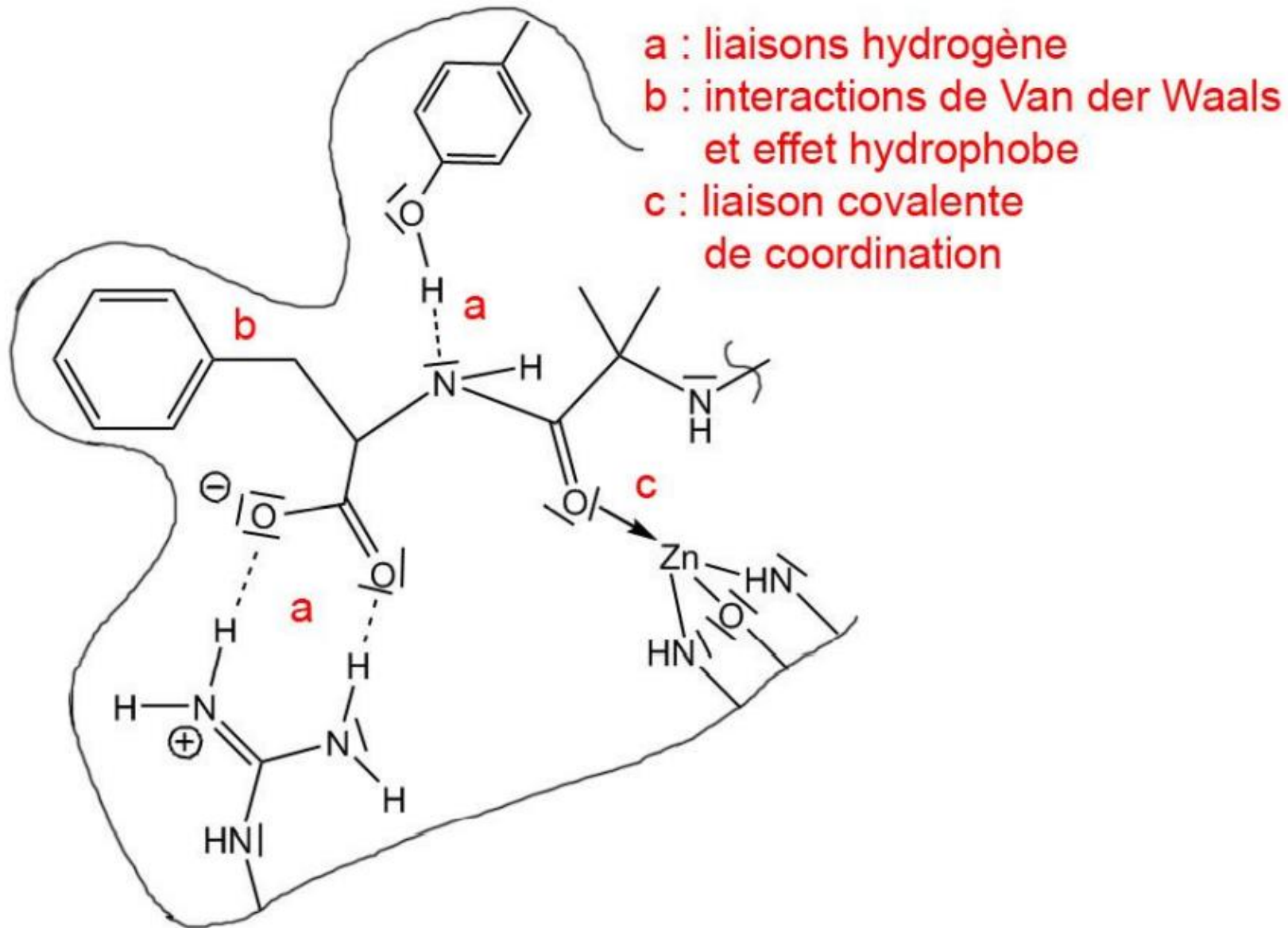


➤ Structure secondaire des protéines.





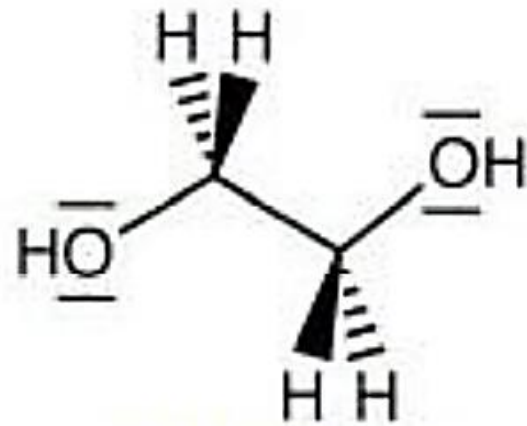
➤ **Voici un exemple d'interactions enzyme-substrat** : interaction entre la carbopeptidase (enzyme de l'hydrolyse de la liaison peptidique) et un polypeptide :



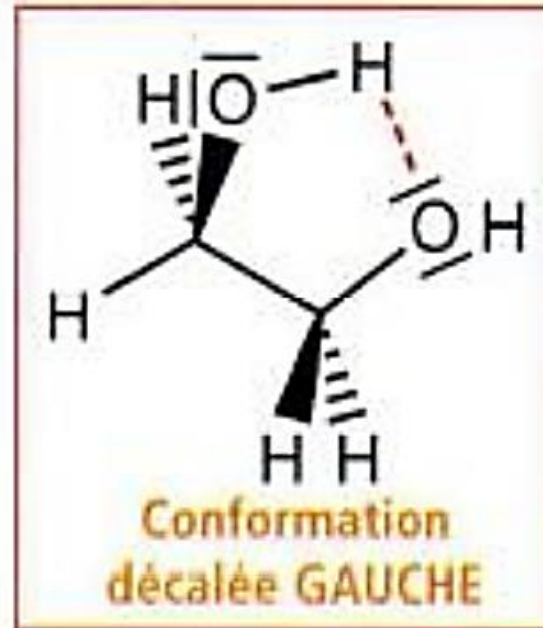
➤ Conséquence sur la conformation d'une molécule

L'existence d'une chélation peut permettre d'expliquer la stabilité plus importante de certaines conformations.

Exemple : La conformation privilégiée pour l'éthane-1,2-diol est la conformation décalée gauche et non pas la conformation décalée anti comme c'est le cas pour le butane

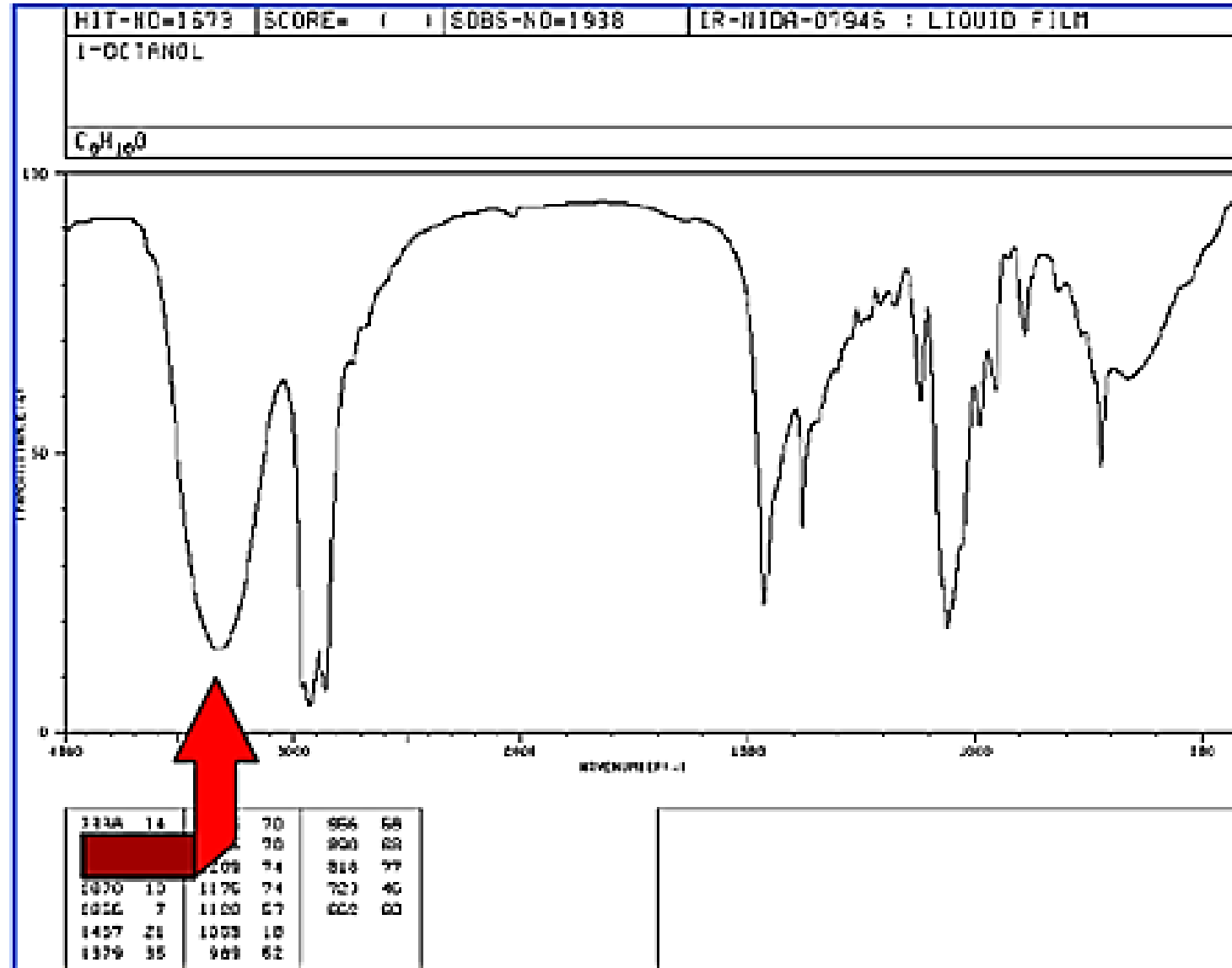


Conformation décalée ANTI



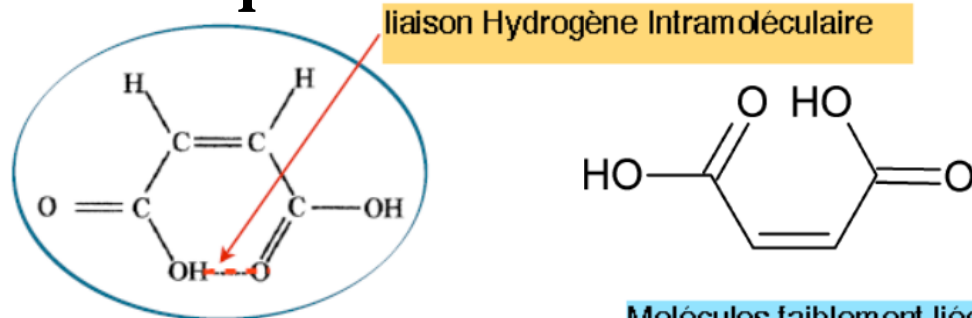
Conformation décalée GAUCHE

- Bande large en spectroscopie IR caractéristique de la liaison OH, affaiblie par liaison hydrogène intermoléculaire (3300 cm^{-1} contre 3500 cm^{-1} pour une liaison OH libre).



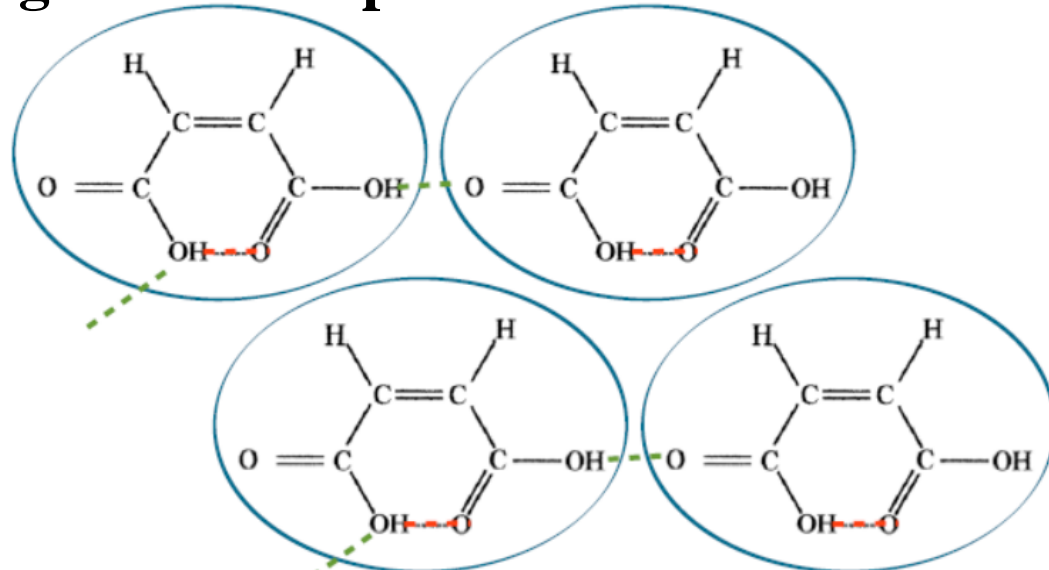
➤ **Il existe aussi des liaisons hydrogènes intramoléculaires** : Dans le cas où il existe des liaisons hydrogène intramoléculaires, il n'y a donc moins de liaisons hydrogène intramoléculaires et cela diminue donc la cohésion entre les molécules (ce qui se traduit par exemple par une diminution de la température d'ébullition « attendue théoriquement »).

Acide maléique



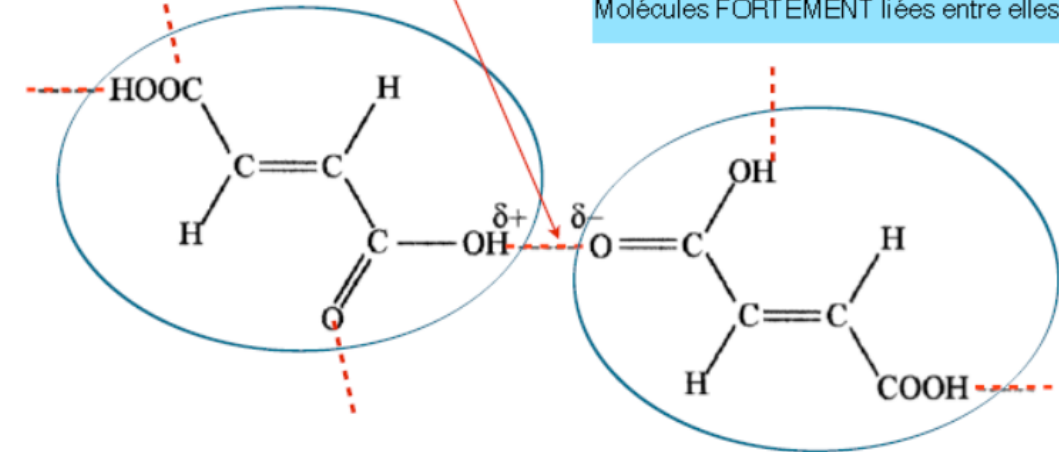
Molécules faiblement liées entre elles

Configuration Z : polaire

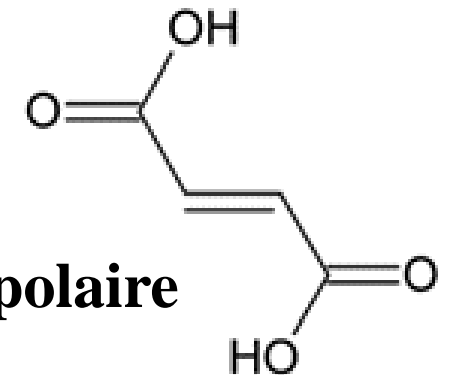


liaison Hydrogène Intermoléculaire

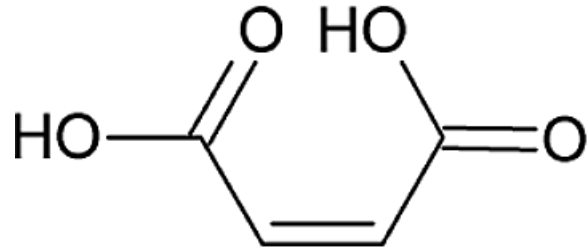
Molécules FORTEMENT liées entre elles



Acide fumarique Configuration E : apolaire

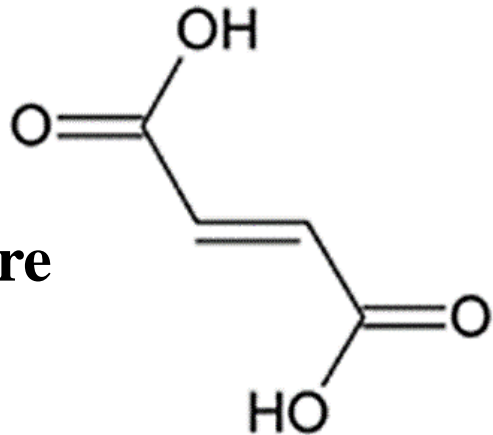


Acide maléique Configuration *Z* : polaire



Liaison intramoléculaire donc *moins de liaison intermoléculaire*. $T_{\text{fus}} = 130^{\circ}\text{C}$

Acide fumarique



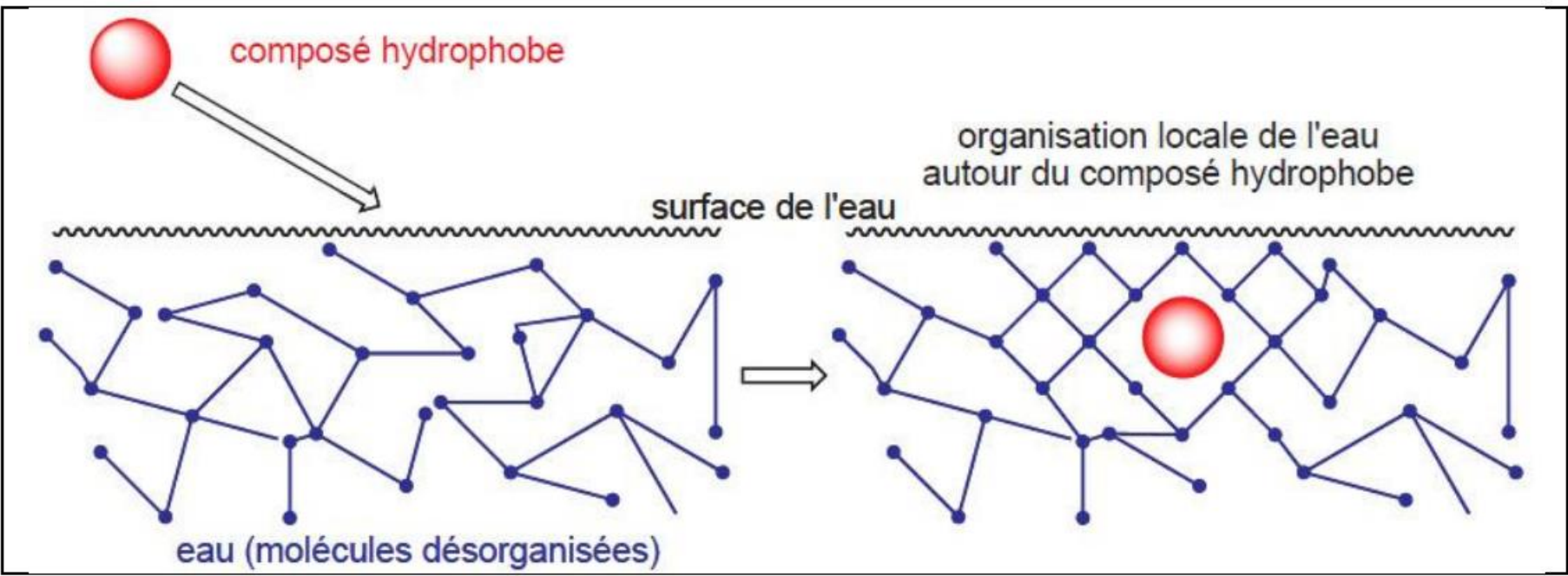
Configuration *E* : apolaire

Plus de liaison intermoléculaire

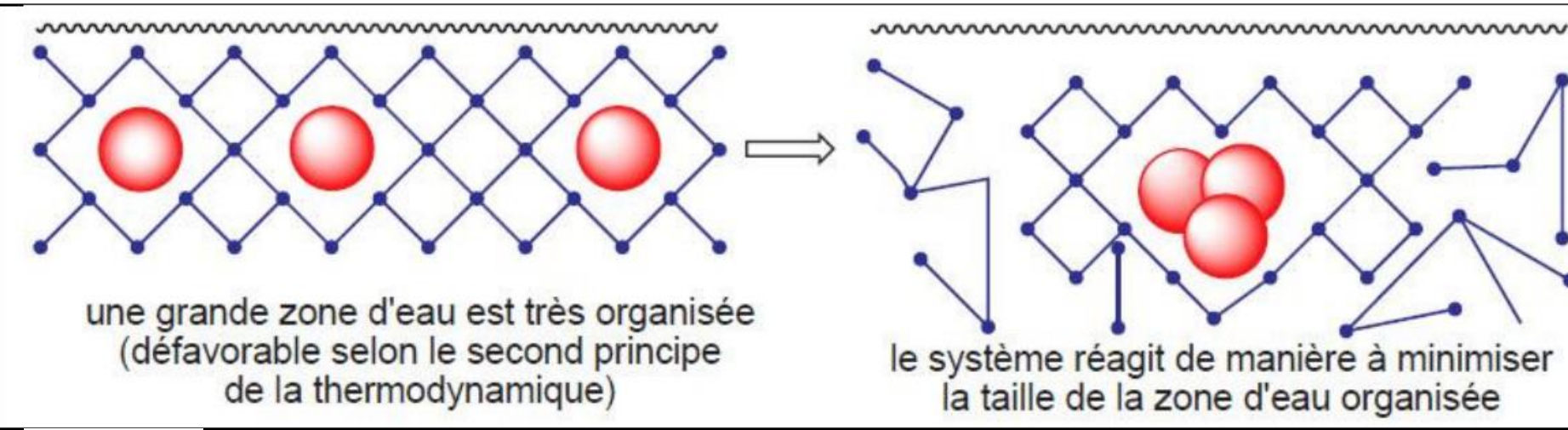
Le nombre de liaisons intermoléculaires est plus important dans le cas de l'acide fumarique, cela justifie sa température de fusion plus élevée. $T_{\text{fus}} = 286^{\circ}\text{C}$

Effet hydrophobe :

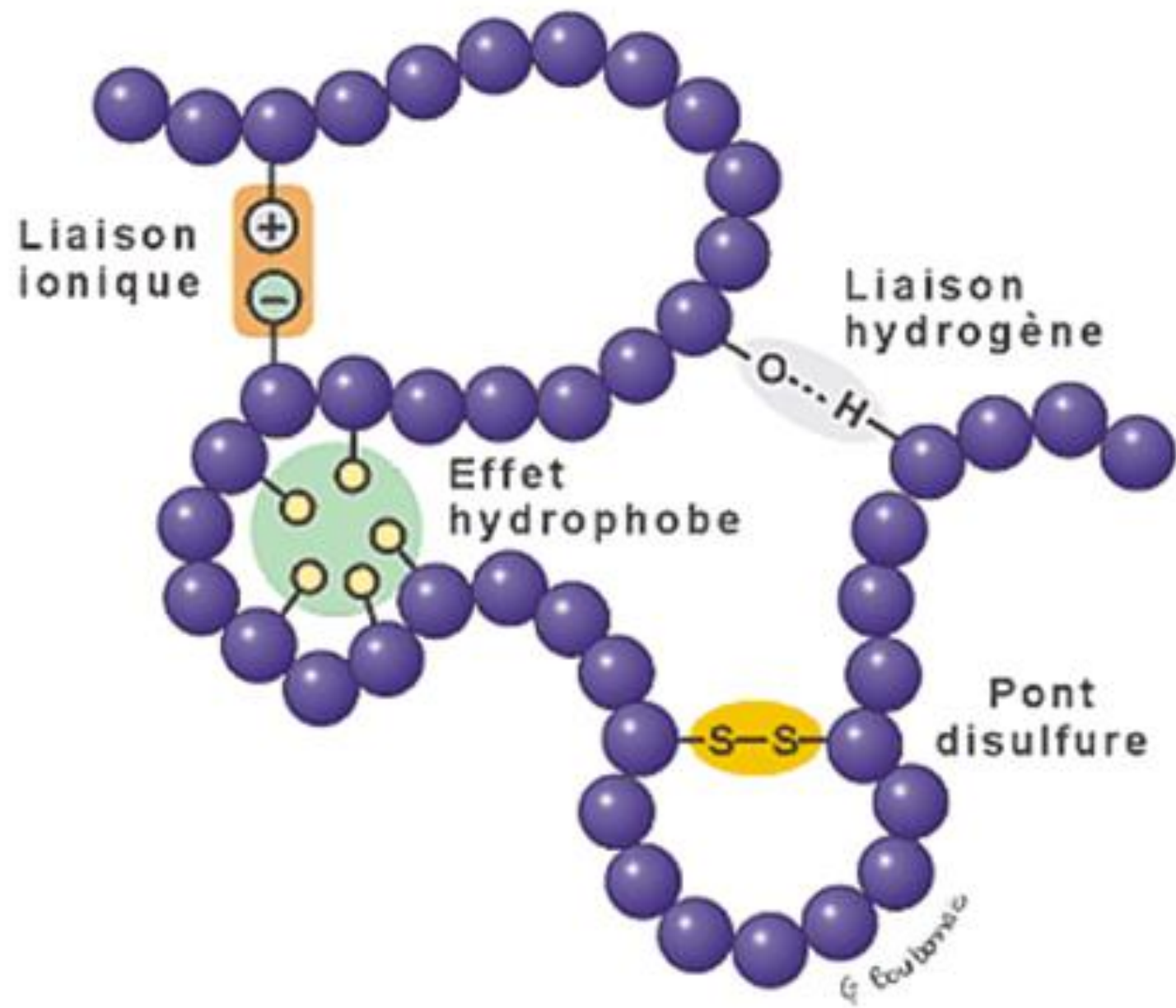
On parle bien d'effet hydrophobe et non d'interaction hydrophobe. Il n'est pas la conséquence d'une interaction particulière, mais un effet résultant d'un ensemble de phénomènes.



L'introduction d'un composé hydrophobe dans l'eau provoque une organisation locale des molécules d'eau



Afin de minimiser la zone organisée, les molécules hydrophobes se rassemblent



Les solvants

Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans provoquer de modifications chimiques de ces substances et sans lui-même se modifier.

Les solvants permettent de mettre en œuvre, d'appliquer, de nettoyer ou de séparer des produits. Il existe environ un millier de solvants différents, dont une centaine d'usage courant, en particulier dans l'industrie et le bâtiment.

L'ensemble {solvant + solutés} est appelé solution.

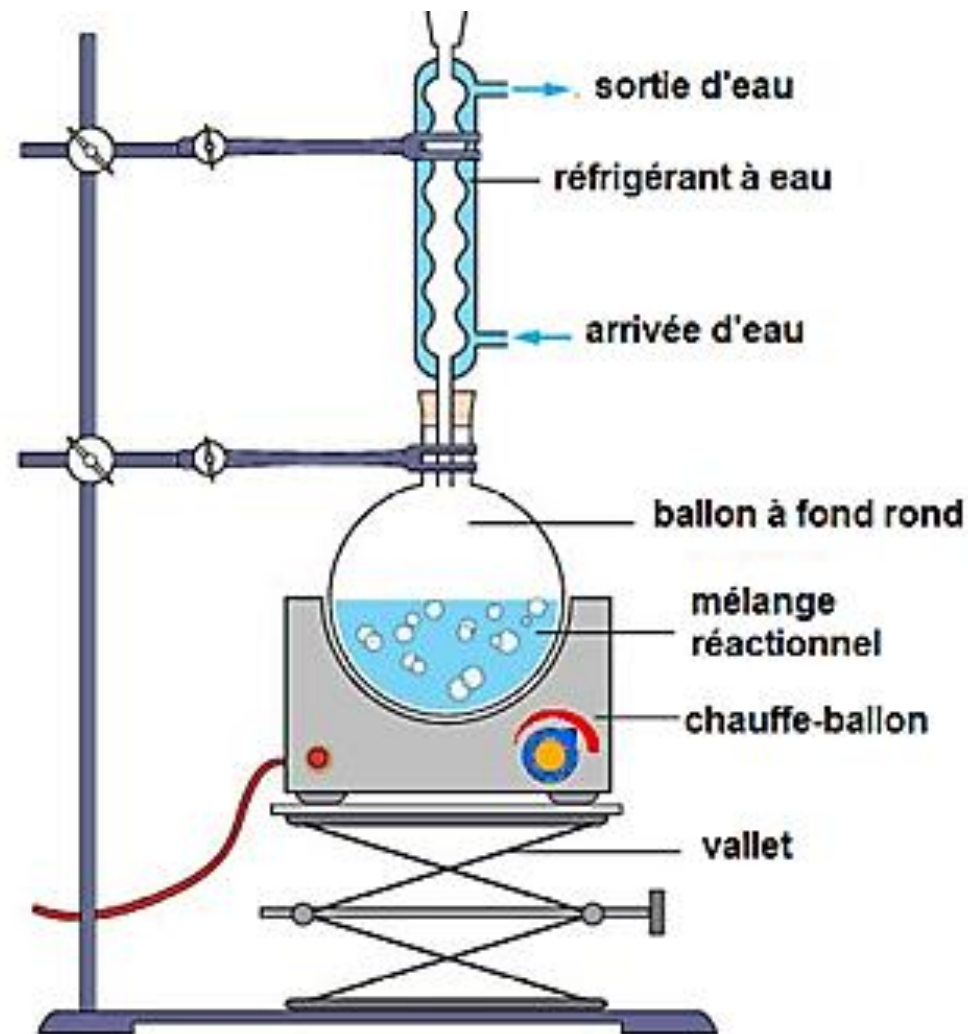
Les solvants permettent de mettre en œuvre une réaction entre deux réactifs en les réunissant dans la même phase et ainsi favoriser la cinétique de la réaction. En effet, si les réactifs sont solides ou liquides mais non miscibles, le solvant est nécessaire car la réaction n'aurait lieu qu'au niveau de la zone de contact entre les différentes phases.

C'est également l'utilisation de solvants bien choisis qui permet la **séparation**, l'**extraction** et la **purification par recristallisation** des produits d'une synthèse, ainsi que leur **identification par des méthodes spectroscopiques**.

Un autre intérêt de l'utilisation du solvant, est de pouvoir contrôler **la température du milieu réactionnel qui ne pourra pas dépasser la température d'ébullition du solvant**.

En choisissant judicieusement le solvant, on est sûr **de ne pas dégrader thermiquement les réactifs ou les produits tout en chauffant** pour des raisons cinétiques ou thermodynamiques.

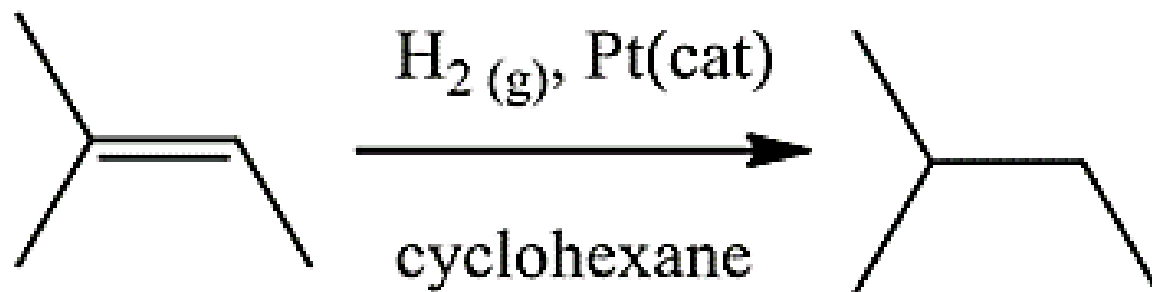
On utilisera pour cela **un montage à reflux**.



Le solvant figure très souvent sur les schémas de synthèse organique, il ne faudra pas le confondre avec les réactifs ou les catalyseurs.

Dans l'exemple ci-dessous,

- le dihydrogène est **le réactif**,
- le platine est **le catalyseur**,
- le cyclohexane est **le solvant**.



On appelle **solution** une solution obtenue en dissolvant une ou plusieurs substances chimiques (solutés) dans le solvant.

Dans le cas où **le solvant est l'eau, la solution obtenue est une solution aqueuse (aq.)**.

La mise en solution se traduit par une modification des caractéristiques structurales et énergétiques de l'ensemble solvant-soluté. Le bilan de cette mise en solution (ou dissolution) traduit un double échange énergétique :

- une énergie à fournir pour séparer les diverses entités (moléculaires ou ioniques) du corps pur soluté et du solvant.
- une énergie libérée par stabilisation du système, lors de la formation de nouvelles interactions solvant-soluté.

Selon la nature du solvant et du soluté, il peut y avoir :

- **solvatation** : diverses associations entre soluté et molécules de solvant, le soluté conservant son intégrité.
- **solvolyse** : pour les composés polaires : rupture d'une liaison polarisable au niveau du soluté et formation de nouvelles entités chimiques, qui sont ensuite solvatées.

Notion de miscibilité Deux liquides sont miscibles lorsqu'ils forment un mélange homogène (une seule phase). Sinon, ils sont dits non miscibles.

Interactions de solvation dans un solvant polaire

Solvation des charges dans un solvant polaire

Il existe, selon la nature du solvant, des forces d'interactions faibles, de nature électrostatique, qui se forment entre solvant et soluté.

Le soluté est alors entouré d'une couche de molécules de solvant (couche de solvation) ce qui forme une entité solvatée.

Ces interactions sont de type **interactions ions-dipôles** :

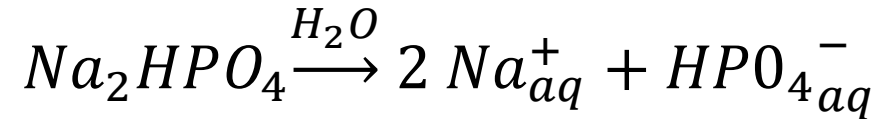
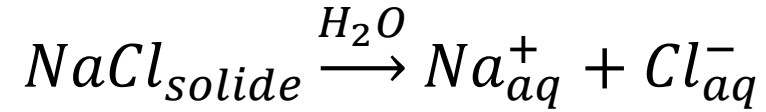
l'interaction étant de type électrostatique, la solvation sera d'autant plus facile que la charge de l'ion est élevée et que sa taille est faible car la densité de charge est élevée ($\|\vec{E}\|$ proportionnelle à $\frac{q}{r^2}$).

Ces interactions ont lieu entre un ion et, soit un autre ion, soit un dipôle.

Ce ne sont pas des interactions faibles.

- L'interaction ion-ion est par exemple responsable de la cohésion des cristaux ioniques comme le chlorure de sodium NaCl.
- L'interaction ion-dipôle permet d'interpréter le phénomène de solvation des ions par les solvants très polaires comme l'eau :
les ions s'entourent de molécules d'eau grâce à une interaction ion-dipôle.
De ce fait, le cristal solide peut se dissocier, conduisant in fine au phénomène de solvation ionique.

Exemples de la solubilisation dans l'eau :



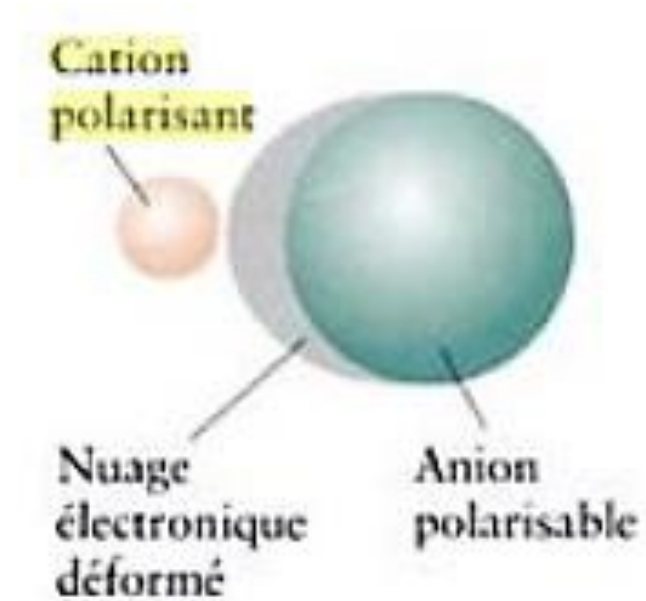
La dissociation est plus ou moins marquée selon **le caractère dissociant du solvant** (mesuré par une grandeur caractéristique du solvant appelé **permittivité relative**).

Un solvant polaire mais peu dissociant va solubiliser des paires d'ions : $(Na^+, Cl^-)_{solvant}$.

l'énergie d'interaction ion-ion est considérablement affaiblie une fois que les ions sont solvatés, c'est-à-dire entourés d'une couche de solvant. **Les molécules de solvant écrantent l'interaction électrostatique entre les deux particules chargées.**

Ainsi, à charge égale et pour des positions voisines dans la classification périodique, un cation (plus petit) sera mieux solvaté qu'un anion, plus volumineux. **C'est le pouvoir polarisant.**

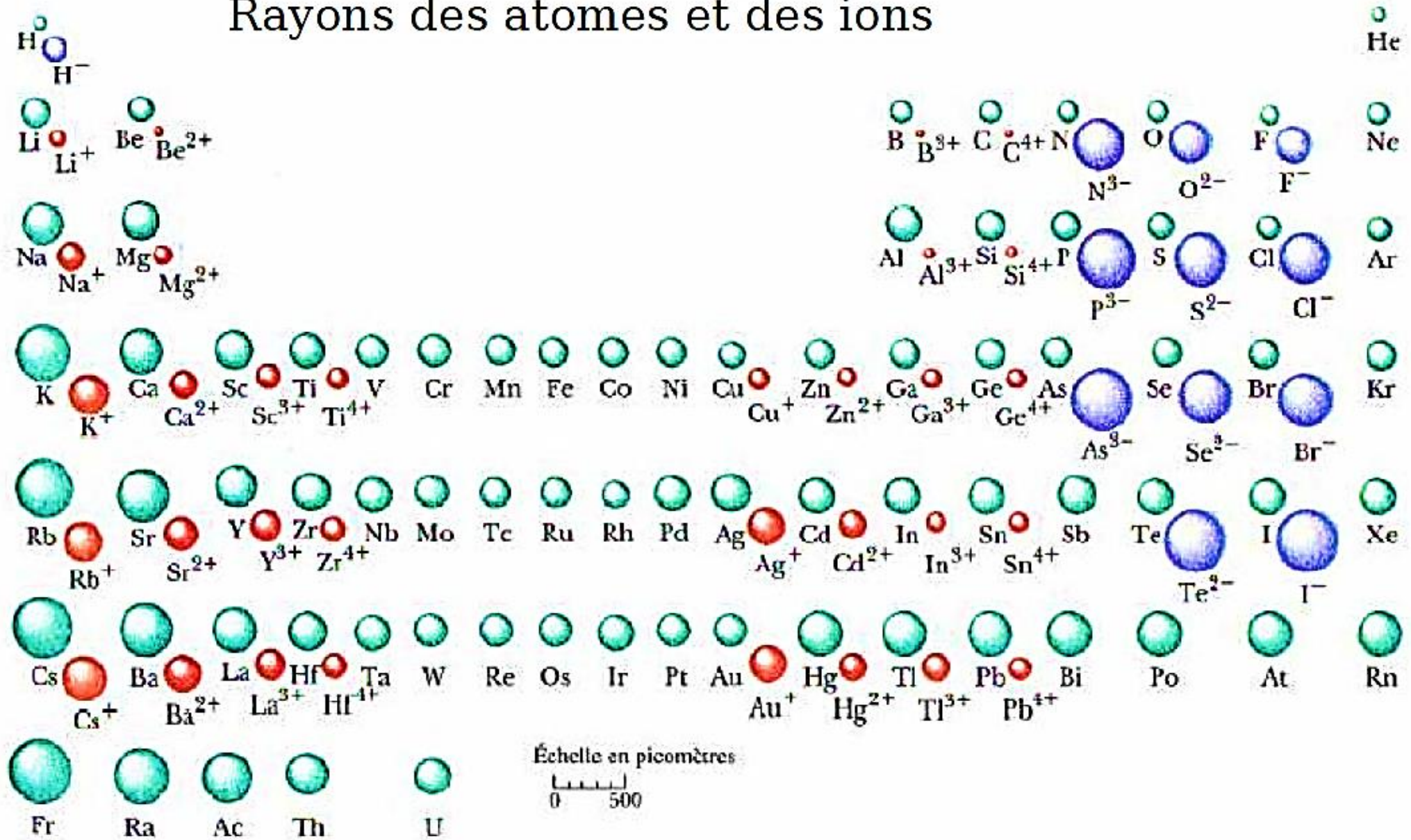
Pouvoir polarisant



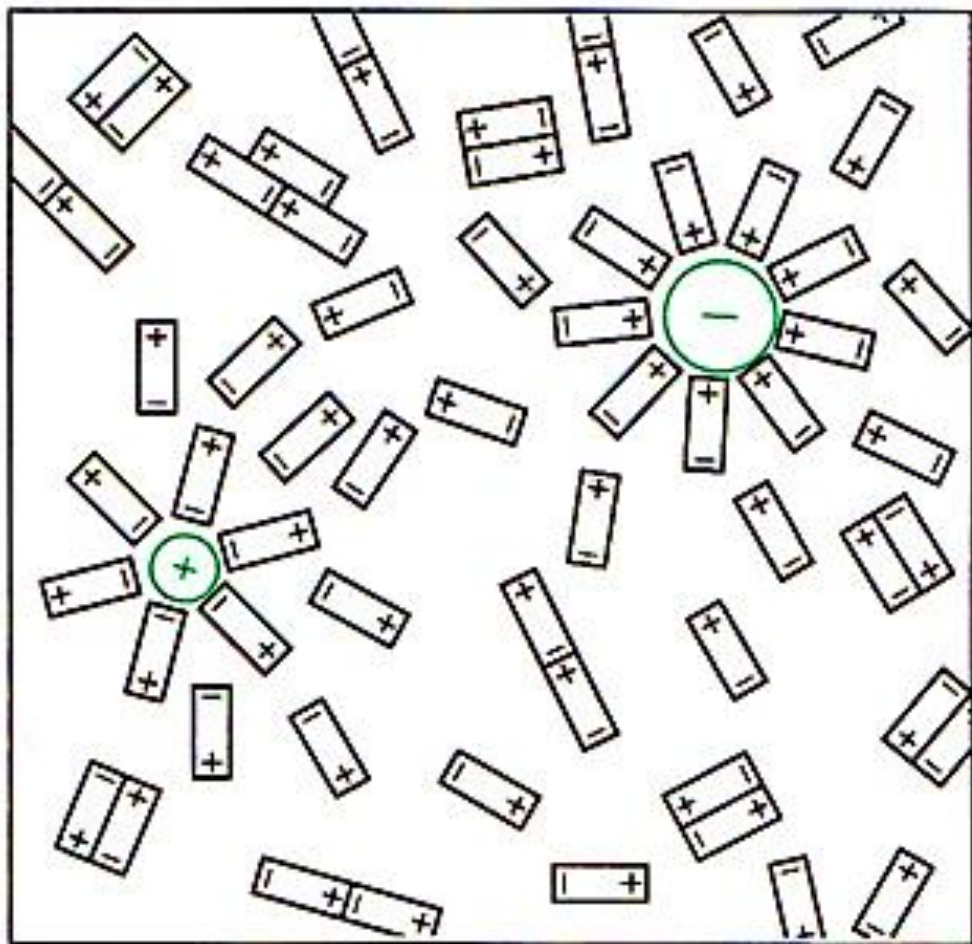
Un ion crée autour de lui un champ électrique qui peut déformer les nuages électroniques des ions voisins : on dit qu'il a un pouvoir polarisant. Le pouvoir polarisant est d'autant plus grand que le champ créé est plus grand (consiste à comparer les champs à la périphérie des cations : en q/r^2 , donc d'autant plus fort que le cation est petit et/ou chargé.)

Ainsi les cations petits et très chargés (comme Al^{3+} , Fe^{3+}) ont un grand pouvoir polarisant. Les anions gros et peu chargés ont un pouvoir polarisant faible.

Rayons des atomes et des ions



Atomes cations anions



Solvation d'un cation et d'un anion dans un solvant polaire (cas où il ne s'établit pas de liaisons hydrogène entre le solvant et les ions dissous).

Les molécules de solvant, assimilées à des dipôles, s'orientent radialement, la partie positive vers l'anion et la partie négative vers le cation.

Dissolution d'une molécule polaire

Les solvants polaires dissolvent les solutés polaires.

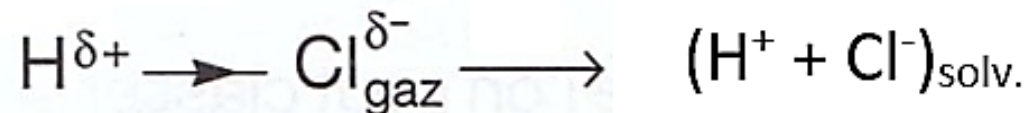
La molécule (soluté) comporte alors au moins une liaison polarisée. Selon le solvant, la dissolution peut être accompagnée de deux effets, ionisant et dispersant.



Effet ionisant (lié au moment dipolaire du solvant μ)

La dissolution peut s'accompagner d'un renforcement de la polarisation de la molécule, qui peut aller jusqu'à la séparation totale des charges portées par les atomes de la liaison polarisée. On observe alors la formation d'une **paire d'ions intimes**, qui restent liés l'un à l'autre par l'attraction électrostatique.

Ex : chlorure d'hydrogène HCl

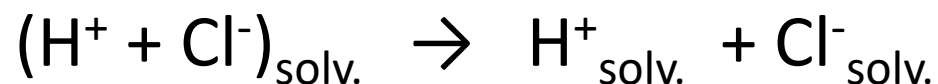


Dans la paire d'ions, les ions H^+ et Cl^- sont sensiblement à la même distance que les atomes dans HCl .

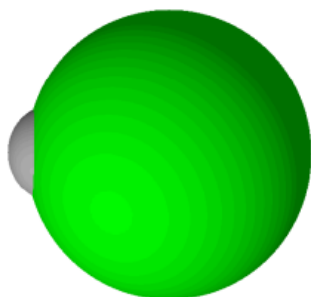
On dit alors que le solvant exerce un effet **ionisant**. Ceci est dû à son très fort moment dipolaire qui crée un champ électrostatique \vec{E} permettant l'ionisation des molécules polaires (Keesom). Si de plus, la molécule est polarisable, alors viennent s'ajouter des interactions de type Debye.

Effet dispersant (lié à la constante diélectrique du solvant ϵ_r)

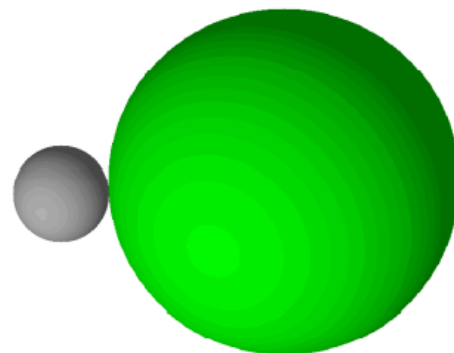
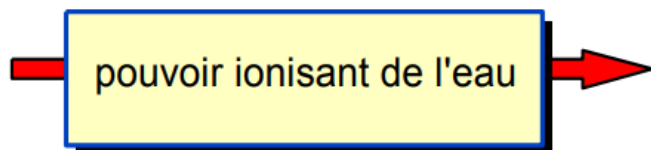
Une fois formés, les ions peuvent se séparer : on observe alors un effet **dispersant** (ou dissociant).



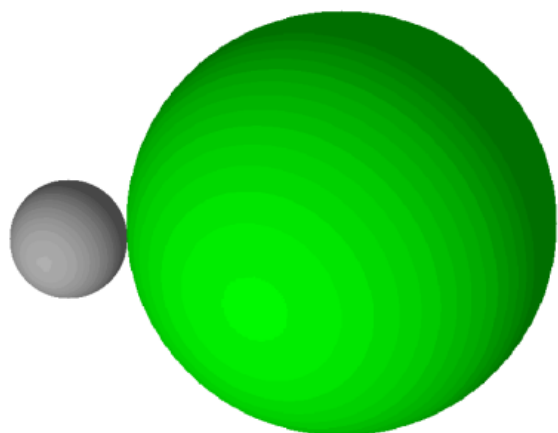
« paire d'ions »



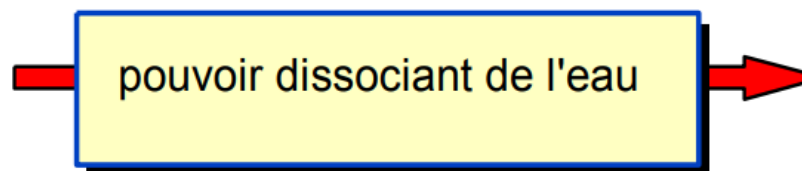
$\text{HCl}_{(g)}$



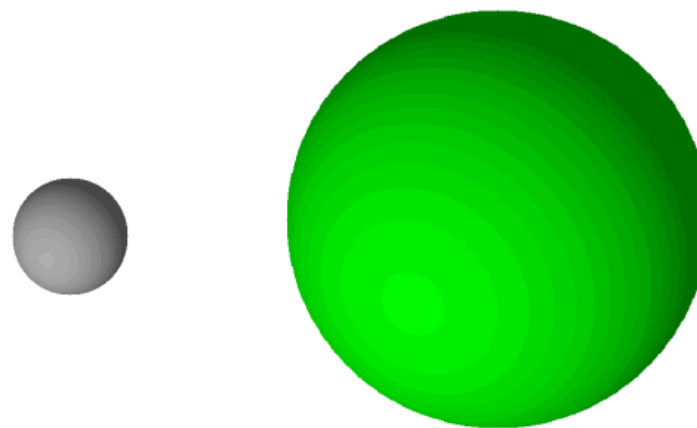
$(\text{H}^+, \text{Cl}^-)_{(aq)}$: paire d'ions



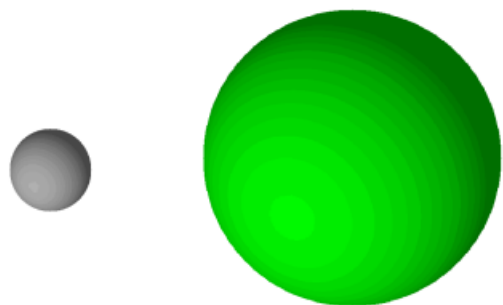
$(\text{H}^+, \text{Cl}^-)_{(aq)}$:
paire
d'ions



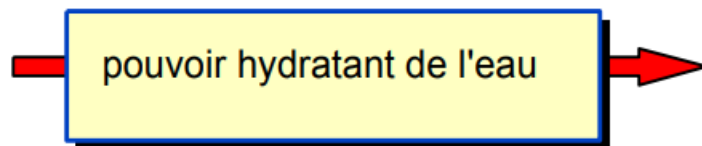
(dissociant et dispersant)



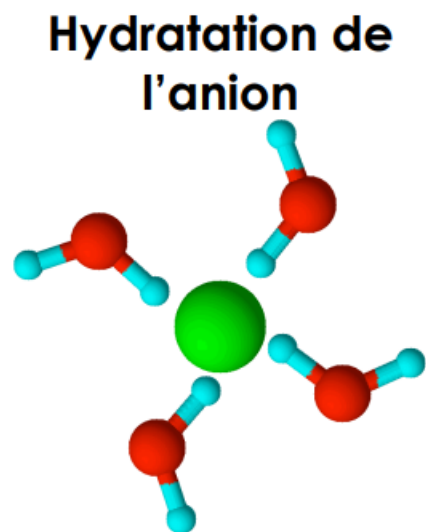
ions (H^+) $(\text{Cl}^-)_{(aq)}$ séparés



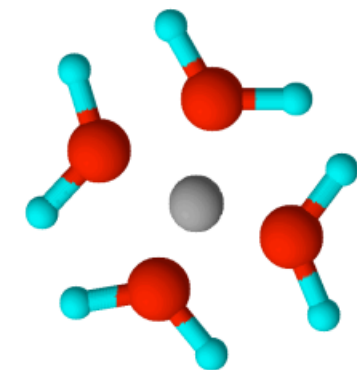
Ions (H^+) (Cl^-)_(aq)
séparés



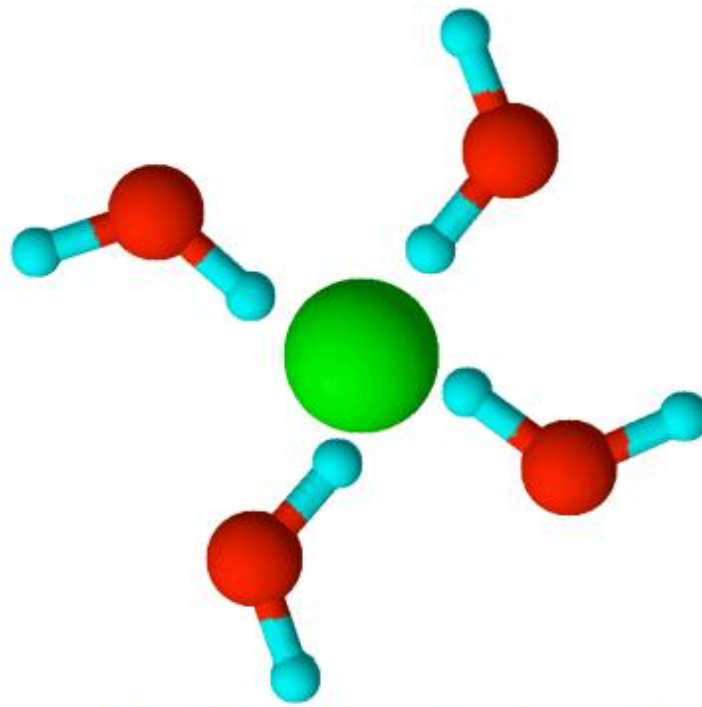
(dissociant et dispersant)



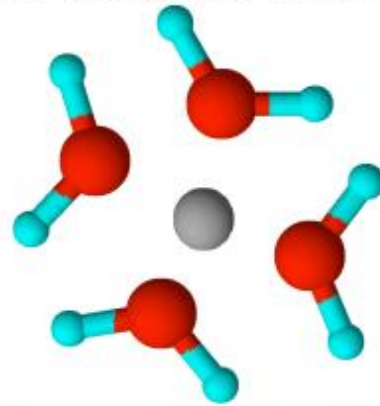
et



Hydratation du cation



**Les atomes d'hydrogène (δ^+) sont orientés
vers l'anion central**



**Les atomes d'oxygène (δ^-) sont orientés
vers le cation central**

Interactions par liaison hydrogène

Dans le cas d'un solvant **protique**, c'est-à-dire un solvant acide au sens de Brønsted (donneur de protons), il existe une possibilité de solvation par liaisons hydrogène, vis-à-vis des molécules organiques (acides carboxyliques, alcools...) ou de certains anions. L'espèce dissoute doit être porteuse de doublets non liants.

Remarque : un solvant non protique est dit **aprotique**.

Solvant	Catégorie	Moment dipolaire μ en Debye	Constante diélectrique ϵ_r à 25°C
<i>Eau</i> H_2O	Protique polaire	1.85	78.5
<i>Méthanol</i> CH_3OH	Protique polaire	1.70	32.6
<i>Ethanol</i> CH_3CH_2OH	Protique polaire	1.69	24.3
Acétonitrile CH_3CN	Aprotique polaire	3.92	36.2
Diméthylformamide DMF $HCON(CH_3)_2$		3.82	36.7
Diméthylsulfoxyde DMSO CH_3SOCH_3	Aprotique apolaire	3.96	49
Acétone (propanone) CH_3COCH_3		2.88	20.7
Hexaméthylphosphoriquetriamide HMPT $[(CH_3)_2N]_3PO$		4.30	30
Ether éthylique $C_2H_5OC_2H_5$		0	4.3
Hexane C_6H_{12}		0	1.9

Solubilisation et miscibilité :

Plus les molécules d'un soluté peuvent donner d'interactions avec celles d'un solvant et plus grande sera la solubilité dans ce solvant - il en est de même pour la miscibilité de deux liquides.

H-I : molécule très polaire ALORS interaction dipôle permanent /dipôle permanent avec l'eau suffisamment forte pour rompre la liaison
=> solubilisation avec ionisation

I-I : moléculaire apolaire ALORS : peu soluble dans l'eau mais le gros nuage électronique est volumineux => polarisation induite à l'approche de la molécule d'eau

=> cette interaction (faible) permet la dispersion de I_2 dans l'eau en petite quantité.

Remarque : pour dissoudre I_2 dans l'eau , on le dissout en fait dans une solution de KI : il se forme l'ion I_3^-

=> interaction ion / dipôle avec l'eau forte => solubilisation importante.

Catégorie	Exemples
Polaire et Protique	Eau, alcools comme l'éthanol et le méthanol, acides carboxyliques comme l'acide éthanoïque...
Apolaire et Aprotique	Hexane, tétrachlorure de carbone CCl_4 , cyclohexane, le toluène, les étheroxydes...
Polaire et Aprotique	La propanone, le DMSO (DiMéthylSulfoxyde), le DMF (DiMéthylFormamide), le HMPT (HexaMéthylPhosphoramide)

Solvant	Catégorie	Moment dipolaire μ en Debye	Constante diélectrique ϵ_r à 25°C
Eau H ₂ O Méthanol CH ₃ OH Ethanol CH ₃ CH ₂ OH	Protique Polaire	1.85 1.70 1.69	78.5 32.6 24.3
Acétonitrile CH ₃ CN Diméthylformamide DMF HCON(CH ₃) ₂ Diméthylsulfoxyde DMSO CH ₃ SOCH ₃ Acétone (propanone) CH ₃ COCH ₃ Hexaméthylphosphoriquetriamide HMPT [(CH ₃) ₂ N] ₃ PO	Polaire Aprotique	3.92 3.82 3.96 2.88 4.30	36.2 36.7 49 20.7 30
Cyclohexane C ₆ H ₁₂ Pentane C ₅ H ₁₂ Ether de pétrole (mélange d'alcane)	Apolaire Aprotique		

Plus les molécules d'un soluté peuvent donner d'interactions avec un solvant, plus ce soluté sera soluble dans ce solvant.

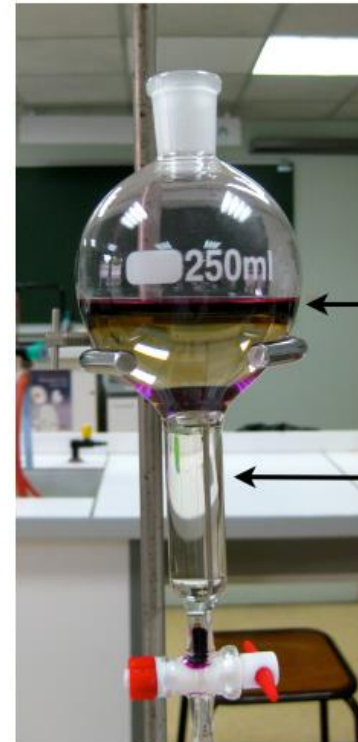
Si les interactions A-A entre les molécules d'un solvant A sont très différentes des interactions B-B entre les molécules d'un solvant B, alors les solvants A et B ne sont pas miscibles.

Solvant A : eau, il y a des interactions dipôle-dipôle entre les molécules d'eau polaires, et des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.

Solvant B : cyclohexane, solvant apolaire.

⇒ l'eau et le cyclohexane ne sont pas miscibles.

D'une façon générale, cela est mis à profit en chimie organique lorsque l'on effectue **une extraction liquide-liquide avec l'ampoule à décanter.**

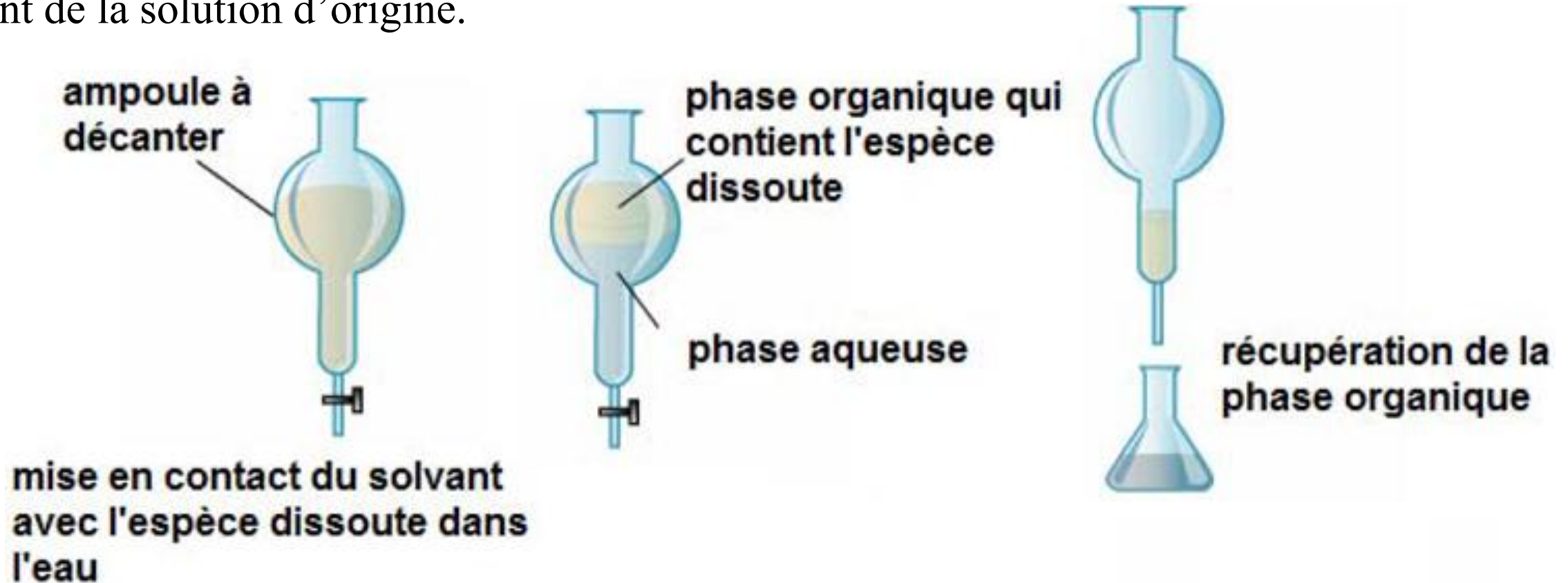


← phase organique

← phase aqueuse

Le solvant d'extraction doit être choisi de manière à :

- Le solvant d'extraction ne doit pas être miscible au solvant qui contient les composés à extraire. (En règle générale un des solvants est l'eau, l'autre est un solvant organique non miscible à l'eau). on pourra ainsi séparer les deux solvants car ils formeront des phases différentes ;
- L'espèce chimique à extraire doit être plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant de la solution d'origine.



La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sera étudiée en détail en séance de travaux pratiques.

Exemple : on souhaite extraire du diiode dissous dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre. Le diiode étant beaucoup plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau, en présence de ces deux solvants, il passera majoritairement en phase organique (le cyclohexane). Ainsi, le cyclohexane permet d'extraire le diiode de la solution aqueuse.

☞ L'opération de **lavage d'une phase organique par une solution aqueuse repose sur le même principe** : on cherche à faire passer une espèce chimique, considérée comme une **impureté**, du solvant qui contient les molécules d'intérêt, vers la phase aqueuse dite de lavage.

**D'une façon générale, il faut retenir que les semblables
dissolvent les semblables.**

Deux solvants « semblables » sont miscibles.

Critères pour choisir un bon solvant pour une synthèse :

- Le solvant ne doit pas réagir avec les réactifs (sauf s'il fait partie des réactifs, dans ce cas on parle de solvololyse), c'est important en particulier dans le cas des réactions acidobasiques.
- Il faut, dans la mesure du possible, que le solvant solubilise tous les réactifs.
- Le solvant est choisi en fonction de la température souhaitée pour réaliser la réaction.
- On choisit le solvant le moins toxique parmi ceux adaptés à la réaction.


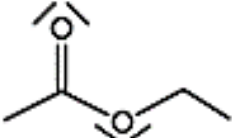
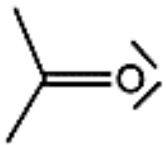


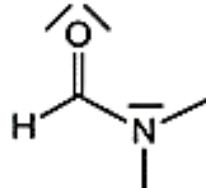

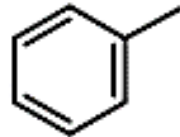
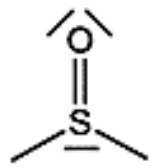
Hormis l'eau, aucun solvant n'est parfaitement inoffensif.

Dans l'idéal, il faudrait que toutes les synthèses se fassent en milieu aqueux, la recherche actuelle va dans ce sens.

Certains solvants ont été remplacés : le toluène est utilisé en remplacement du benzène, l'éthanol en remplacement du méthanol et le cyclohexane en remplacement du dichlorométhane.

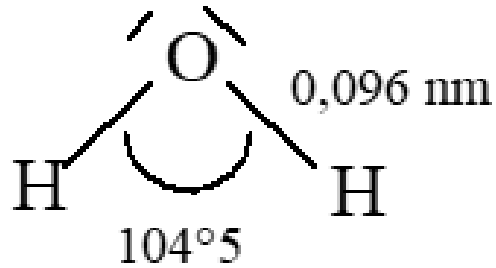
La plupart des solvants organiques sont inflammables il faut donc éviter d'approcher ces solvants d'une flamme, ou d'une trop forte chaleur.

Voici quelques informations sur des solvants classiques, autre que l'eau (en gris les solvants qui ne sont quasiment plus utilisés à cause de leur toxicité) :

Solvant	Formule chimique	$T_{\text{éb}}^{\circ\text{C}}$	Toxicité et risques principaux	Solvant	Formule chimique	$T_{\text{éb}}^{\circ\text{C}}$	Toxicité et risques principaux
Éther diéthylique (éthoxyéthane)		35	Extrêmement inflammable	Acétate d'éthyle		77	Facilement inflammable, irritant
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	40	Cancérogène	Éthanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	79	Inflammable
Acétone		56	Facilement inflammable et irritant	Cyclohexane		81	Très inflammable, nocif et dangereux pour l'environnement
Chloroforme	CHCl_3	62	Cancérogène	Benzène		80	Cancérogène et mutagène
Méthanol	CH_3OH	65	Attaque le nerf optique et conduit à la cécité	Tétrachlorure de carbone	CCl_4	77	Cancérogène
Diméthylformamide (DMF)		153	conduit à des malformations des fœtus	Tétrahydrofurane (THF)		66	Inflammable et nocif
Toluène		110	Nocif par inhalation et ingestion, inflammable	Diméthylsulfoxyde (DMSO)		189	Toxicité faible, facilite la pénétration de produits chimiques dans l'organisme

Cas de l'eau

L'eau est le solvant le plus utilisé ; c'est un produit abondant et c'est un constituant essentiel de la matière vivante.



$\mu = 1,85 \text{ D}$: fort moment dipolaire

Energie de liaison OH : $E_{\text{liaison}} = 459 \text{ kJ.mol}^{-1}$: valeur très élevée

type AX_2E_2 : géométrie coudée dérivée du tétraèdre

L'eau liquide

- Il existe des liaisons hydrogène intermoléculaires, de longueur 0,18 nm et d'énergie $E_1 = 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'existence de ces liaisons induit l'élévation des températures de changement d'état.
- La constante diélectrique de l'eau est très élevée : $\epsilon_r = 80,1$ (à 20°C).
- L'eau liquide est légèrement conductrice, ce qui prouve l'existence d'ions à l'état de traces.

Solvant ionisant et dispersant

L'eau est un solvant ionisant. Ceci est dû à son très fort moment dipolaire.

L'eau est un solvant dispersant. Ceci est dû à sa forte constante diélectrique.

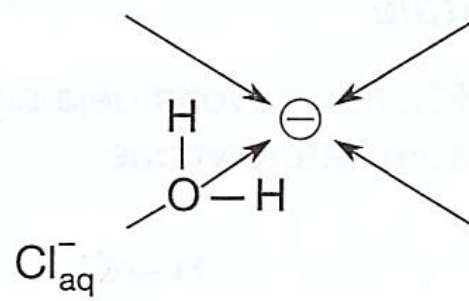
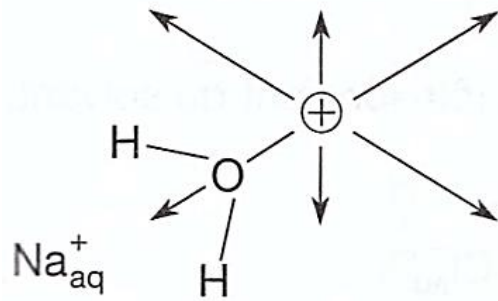
Une substance A sera donc d'autant plus soluble dans l'eau qu'elle pourra former des interactions fortes avec l'eau.

- Seront donc très solubles :
 - les « sels » ou cristaux ioniques (NaCl, KI...)
 - les composés moléculaires polaires (dits hydrophiles)
- Seront insolubles : les composés moléculaires apolaires (dits hydrophobes).

Solvatation (= hydratation)

Par interactions ions-dipôles

Ainsi, les ions sont entourés, par liaisons de type Van der Waals, de plusieurs couches de molécules d'eau : 6 pour Na^+ , formant un octaèdre et 4 pour Cl^- .



Par interactions de Van der Waals (Keesom) : ex : solubilité des éthers (si $n_c < 4$).

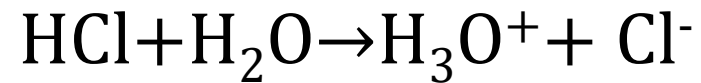
Par liaisons hydrogène : Il existe, en solution aqueuse, une possibilité de solvatation par liaison hydrogène.

- solvatation des alcools avec une courte chaîne carbonée (éthanol) sinon il y a formation de micelles.
- solvatation de l'ion F^- (formation de liaisons hydrogène plus énergétiques que les seules forces de Van der Waals dans le cas de Cl^-).

Solvolyse (= hydrolyse)

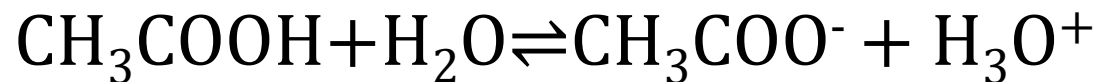
Il y a "destruction" de l'espèce soluté par le solvant : rupture de liaisons et formation de nouvelles entités.

Exemple 1 : Lors de la mise en solution dans l'eau du chlorure d'hydrogène HCl, la molécule subit la rupture de sa liaison covalente. Il y a donc solvololyse, ce qui donne naissance à une paire d'ions qui sont ensuite solvatés.



Cette réaction est totale et on obtient l'acide chlorhydrique.

Exemple 2 :



La liaison O-H est fortement polarisée, donc l'atome d'hydrogène est mobile. Cette réaction est limitée (équilibrée), la molécule n'est que partiellement ionisée ; en solution coexistent des ions issus du soluté et de molécules de soluté.

Solvant et chimie verte font-ils bon ménage ?

LES 12 PRINCIPES DE LA CHIMIE VERTE

Paul T. Anastas et John C. Warner ont publié, à la fin des années quatre-vingt-dix, douze principes nécessaires à l'établissement d'une chimie durable.

- 1. Prévention : limiter la pollution à la source plutôt que devoir éliminer les déchets ;
- 2. Économie d'atomes : optimiser l'incorporation des réactifs dans le produit final ;
- 3. Conception de synthèses chimiques moins dangereuses qui utilisent et conduisent à des produits peu ou pas toxiques ;
- 4. Conception de produits chimiques plus sûrs : efficaces et moins toxiques ;
- **5. Réduction de l'utilisation de solvants et d'auxiliaires ;**
- 6. Réduction de la dépense énergétique ;
- 7. Utilisation de matières premières renouvelables au lieu de matières fossiles ;
- 8. Réduction des produits dérivés qui peuvent notamment générer des déchets ;
- 9. Utilisation de la catalyse ;
- 10. Conception des substances en intégrant leur mode de dégradation finale ;
- 11. Mise au point de méthodes d'analyse en temps réel pour prévenir la pollution ;
- 12. Développement d'une chimie sécuritaire pour prévenir les accidents, les explosions, les incendies et les rejets.

Souvent, on ne peut pas travailler sans solvant.

Comment choisir celui dont les effets néfastes sur l'environnement sont les plus faibles. La question est alors de déterminer le caractère « vert » d'un solvant.

Dans l'absolu, il n'y a pas de solvant « vert » ; le caractère plus ou moins « vert » d'un solvant ne peut être déterminé que dans le contexte d'un procédé.

Même l'eau - qui semble a priori le solvant le moins dangereux pour l'environnement - n'est pas nécessairement le solvant le plus « vert ». Du fait de son haut point d'ébullition, l'eau requiert beaucoup d'énergie pour être éliminé d'une synthèse par évaporation, ce qui conduit à une production importante de CO₂.

Il vaut mieux parfois utiliser un solvant apparemment moins vert au sein duquel le produit désiré peut être plus facilement extrait.

Le choix du solvant affecte également le rendement, la sélectivité et les vitesses de réactions. Un choix vigilant et attentif du solvant peut réduire la production de déchets et/ou l'énergie utilisée au cours d'un procédé.

Pour concevoir une synthèse la plus « verte » possible, la prise en compte de ces considérations multi-factorielles est donc essentielle. Mais des améliorations sont toujours possibles, et il existe des solvants « alternatifs », tels que le CO₂ supercritique, ou encore les liquides ioniques.

Exemple d'amélioration apportée : au début des années 1990, il fallait 1400 L de solvant pour préparer 1 kg de Sildénafil, (nom commercial : Viagra®) ; les procédés actuels n'utilisent plus que 8 L et l'on pense descendre jusqu'à 4 L



Solvents in Adhesives



Solvents in Agriculture



Solvents in Cars



Solvents in Dry Cleaning



Food Processing & Packaging



Solvents in Household



Solvents in Industrial Cleaning



Solvents in Inks



Solvents in Paints & Coatings



Solvents in Personal Care



Pharmaceutical Solvents



Solvents in Rubber & Polymers



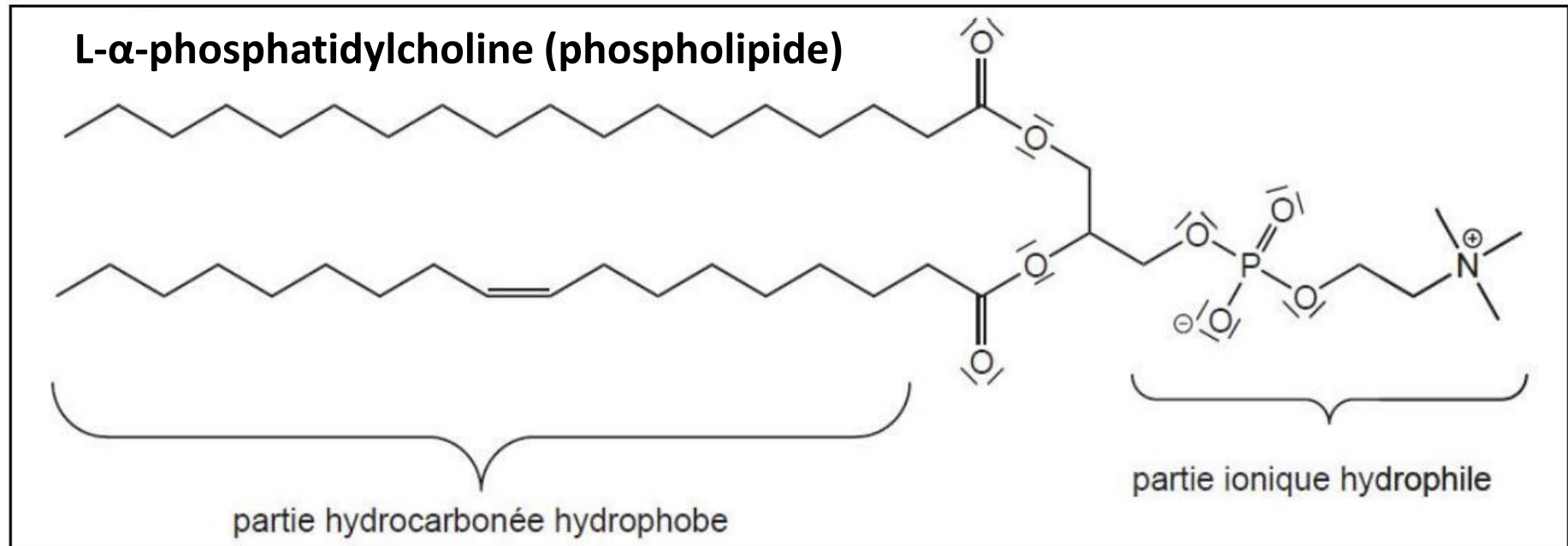
Amphiphilie

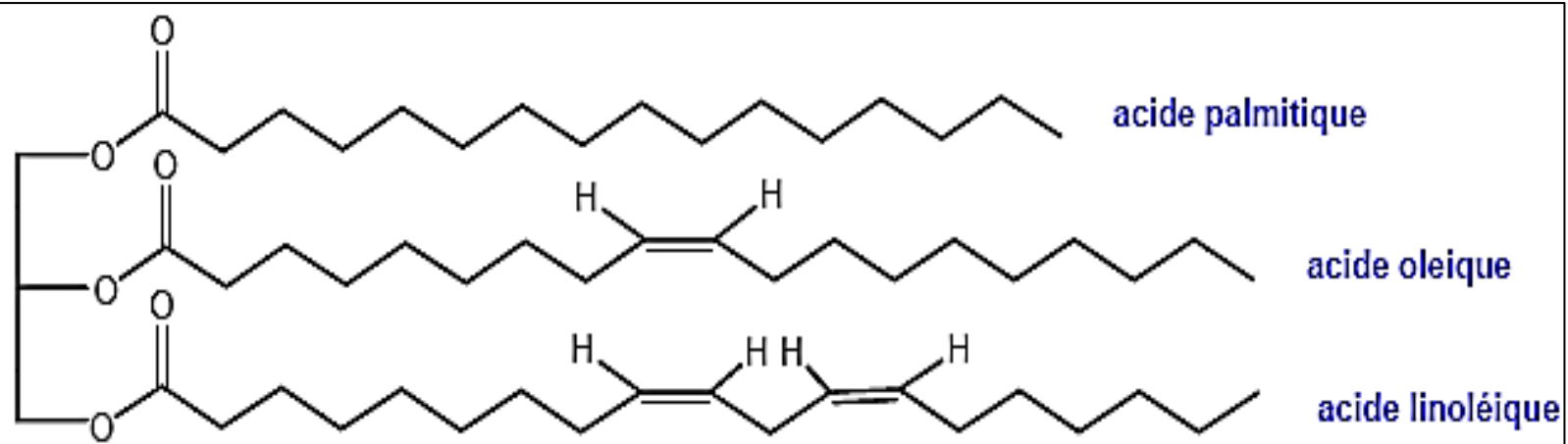
Les molécules **tensioactives**, ou **amphiphiles**, comportent deux parties :

- une tête **hydrophile**, c'est-à-dire pouvant engager des interactions de faible énergie avec l'eau ; elle est souvent ionique ;
- une queue **hydrophobe**, c'est-à-dire ne pouvant pas engager d'interactions de faible énergie avec l'eau ;

c'est généralement une chaîne hydrocarbonée qui fuit le solvant eau.

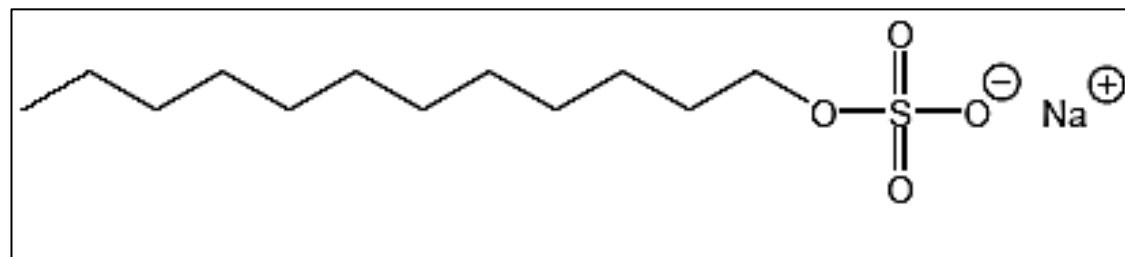
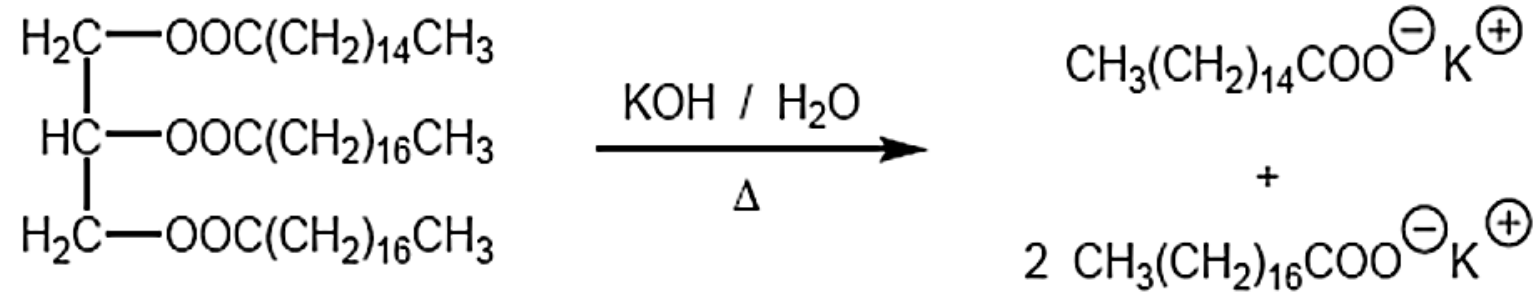
Ex : acide gras (savon sous la forme basique), triglycérides (triesters du glycérol), sulfate d'alkyles, phospholipides...





triestre du glycérol

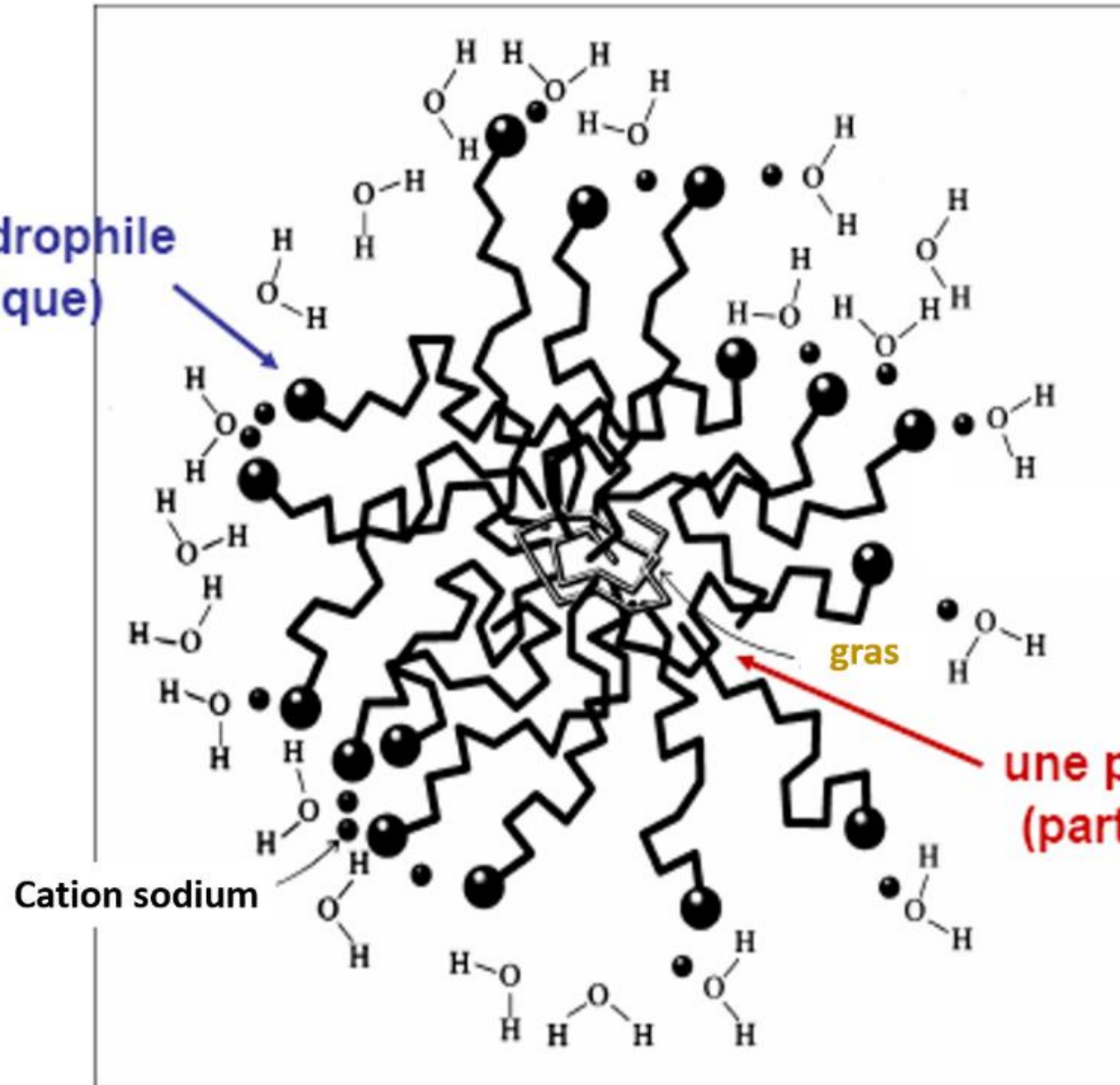
Saponification:



sulfate de dodécanyle et de sodium
(un détergent commercial)

Utilisation en tant que détergents.

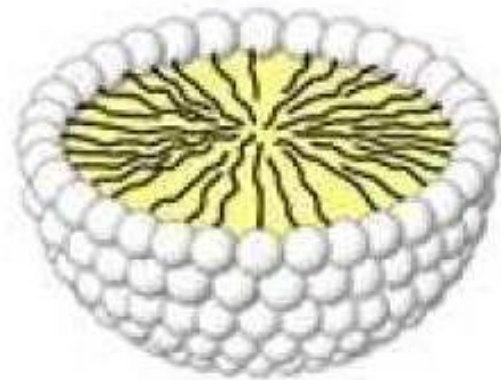
une partie hydrophile
(partie ionique)



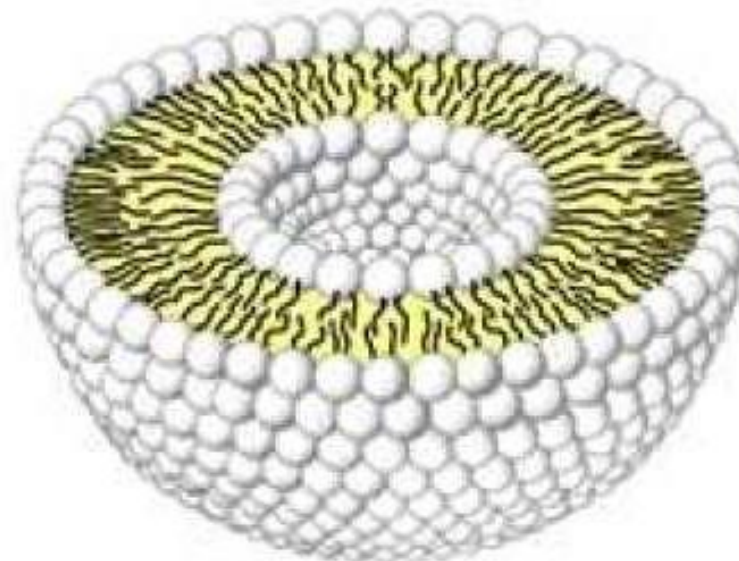
une partie hydrophobe
(partie hydrocarbure)

Organisation des entités amphiphiles dans l'eau :

- À basse concentration les tensioactifs viennent se placer à la surface du solvant, interface eau/air par exemple.
- - À partir d'une certaine concentration appelée **CMC (Concentration Micellaire Critique)** les tensioactifs vont former des **micelles directes**. Ce sont des sphères de taille définie par la nature du tensioactif avec les têtes hydrophiles tournées vers l'extérieur, vers le solvant, et les queues hydrophobes regroupées à l'intérieur.
- - Selon la concentration il existe de nombreuses autres organisations des entités amphiphiles

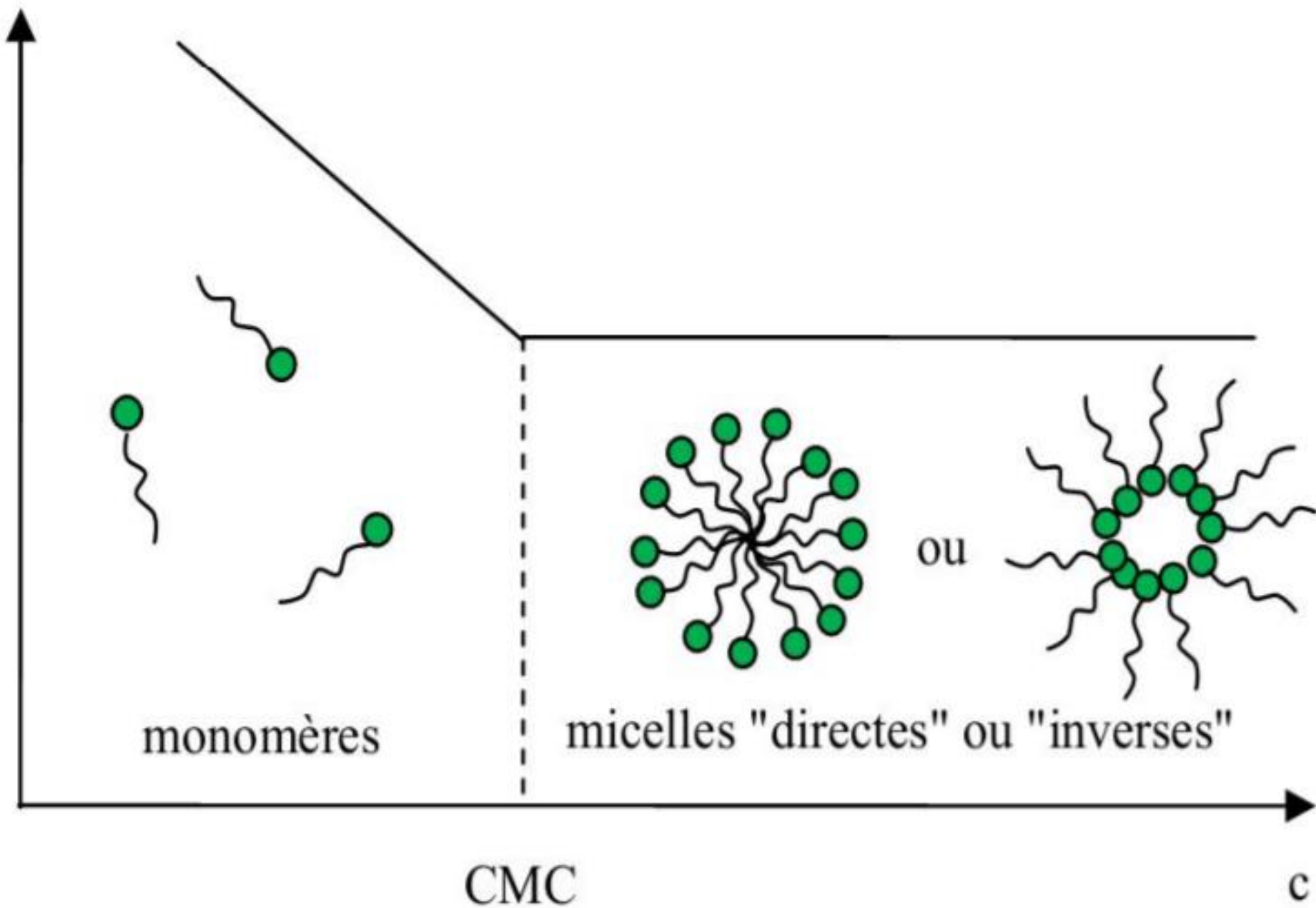


Micelle



Liposome

Propriété
physique



monomères

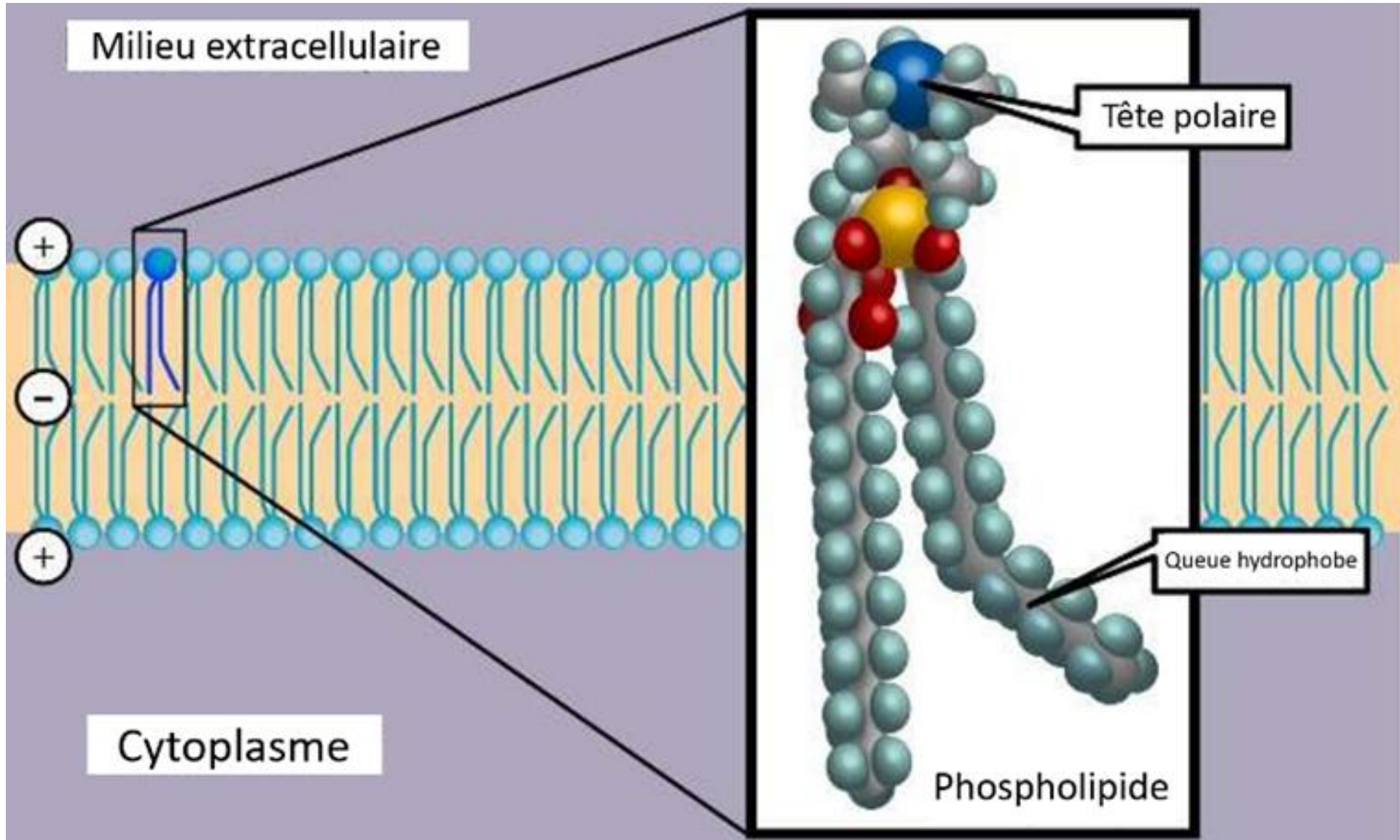
CMC

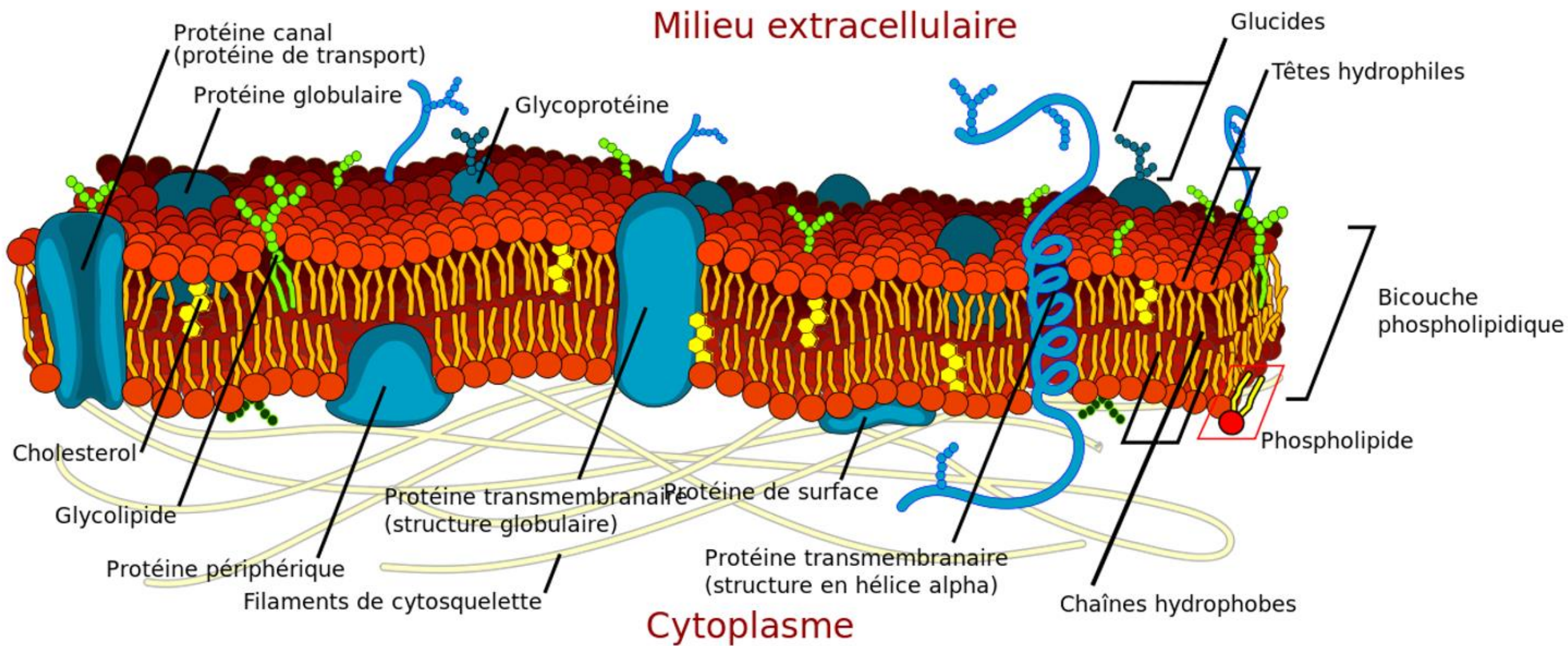
micelles "directes" ou "inverses"

ou

c

Structure des micelles que l'on trouve dans les bicouches lipidiques qui forment la structure de base des membranes cellulaires.

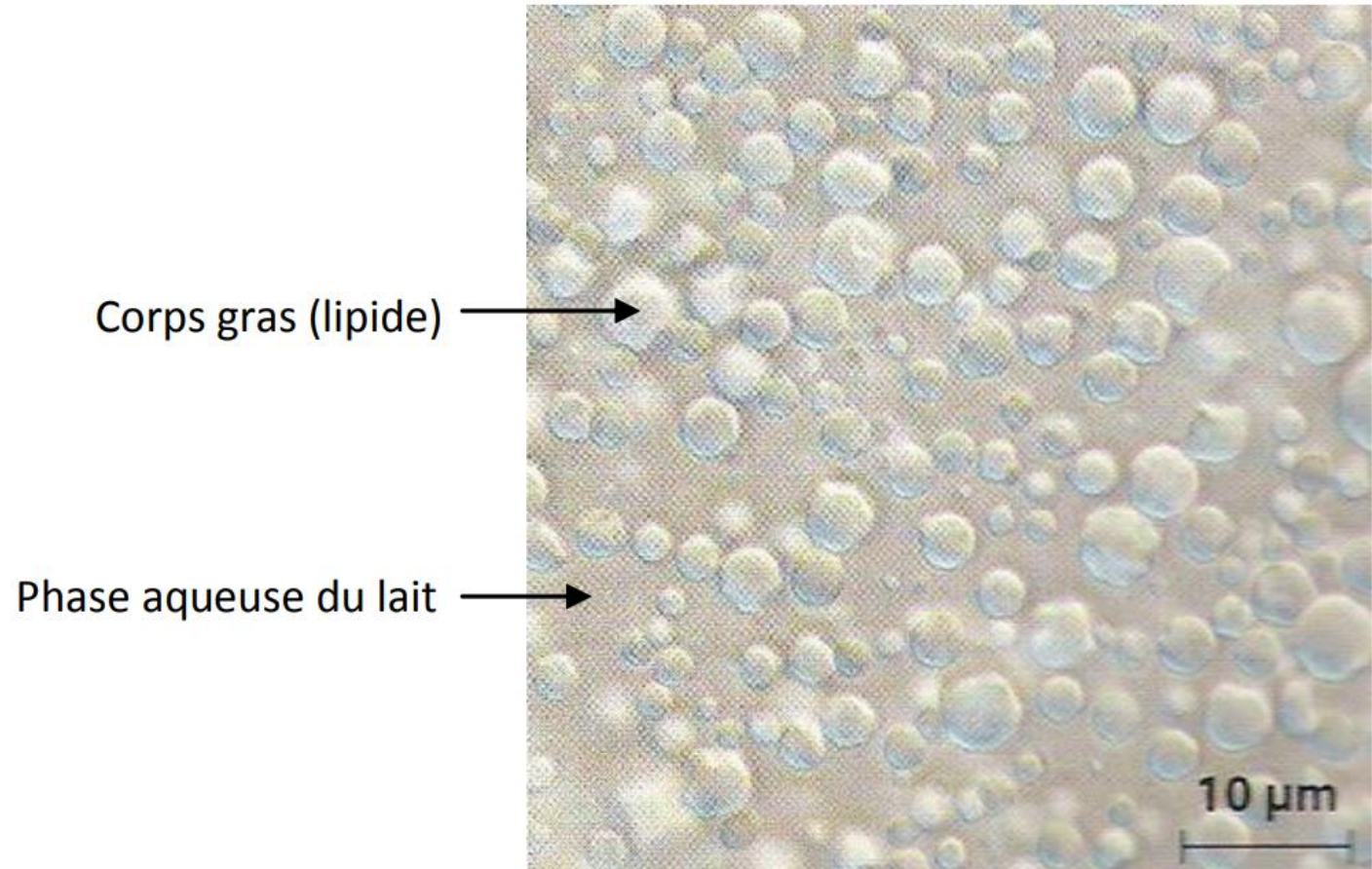


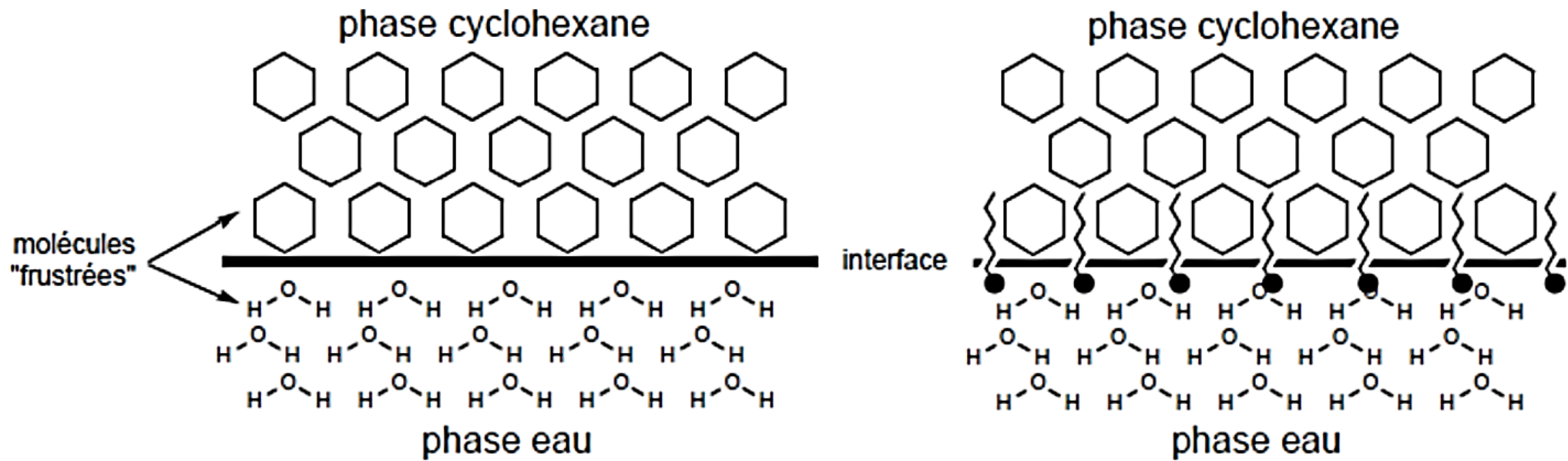


Emulsion

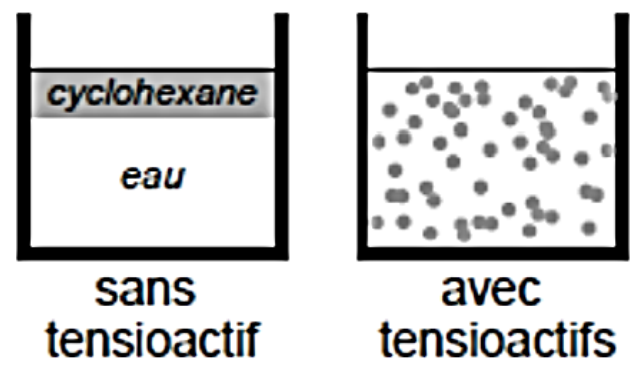
Les émulsions sont des dispersions stables ou instables de deux liquides non miscibles, l'un formant de petites gouttelettes dispersées dans l'autre.

Le lait est une émulsion d'huile dans l'eau avec environ 93 % d'eau. La matière grasse est dispersée dans la phase aqueuse sous forme de globules sphériques de 3 à 5 μm de diamètre, stabilisés grâce à une protéine amphiphile : la caséine (globules qui s'agglomèrent en milieu acide : on fait cailler le lait).



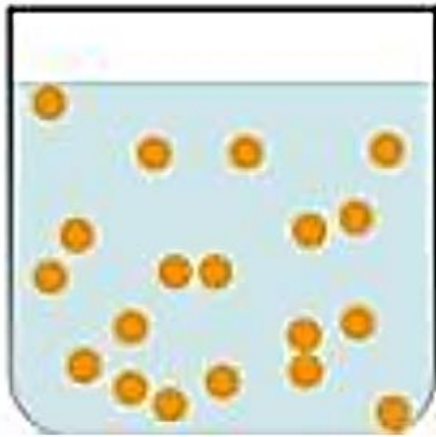


La stabilisation de l'interface conduit à une augmentation de la surface de contact entre les deux phases et peut entraîner la stabilisation de l'émulsion..

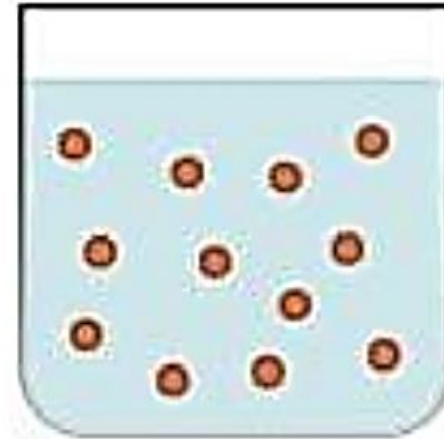




Pas d'émulsion



émulsion (non stabilisé)



Emulsion stabilisée par tensioactif (émulsifiant)

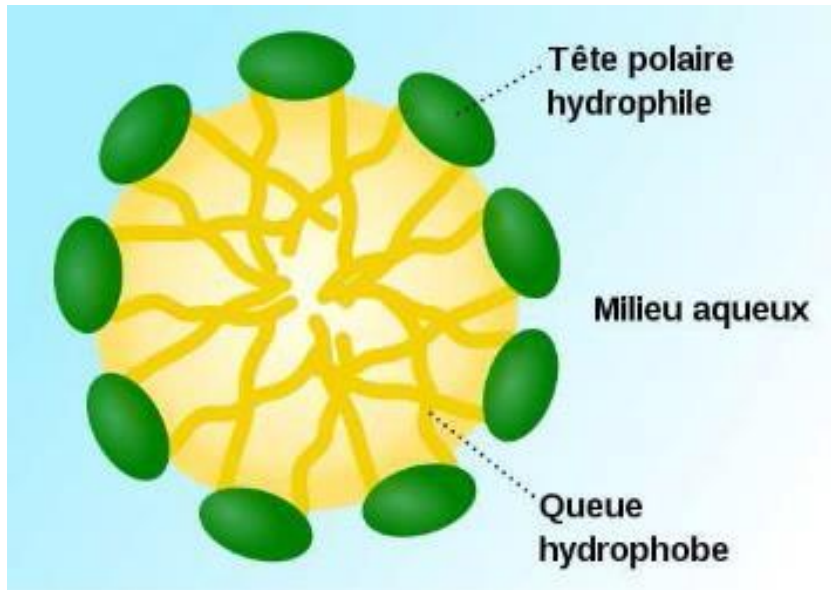
La stabilité d'une émulsion est assurée par l'ajout d'une espèce chimique amphiphile (qualifiée d'émulsifiant), qui conduit à une augmentation de la surface de contact entre les deux phases.

Dans la vie quotidienne, de nombreux produits sont des émulsions. Par exemple :

- les crèmes cosmétiques ou médicales, selon les cas, des émulsions « eau dans huile » (crèmes épaisses et grasses) ou « huile dans eau » (crèmes très fluides).
- le lait, la mayonnaise, le latex naturel sont des émulsions « huile dans eau » (phase continue aqueuse, phase dispersée organique). Le jaune d'œuf (qui contient de la lécithine) sert d'émulsifiant dans la préparation de sauces en cuisine comme la mayonnaise.

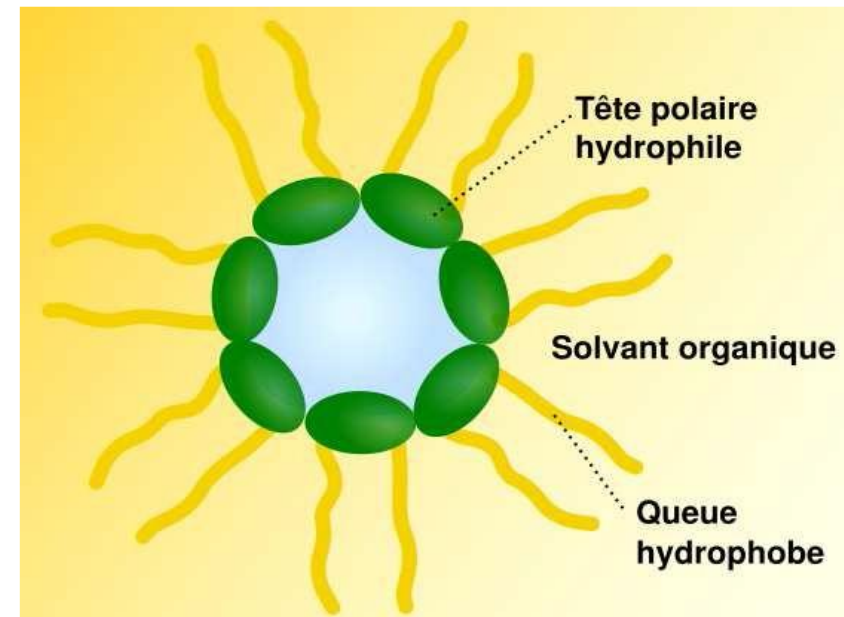
Les protéines (caséines) présentes dans le lait et le beurre sont des espèces tensioactives.

Cas du lait



Micelle direct

Cas du beurre



Micelle inverse

Un additif utilisé en cuisine pour réaliser une bonne mayonnaise

