

Introduction : Polarisabilité d'un atome ou d'une molécule	2
I Forces intermoléculaires.....	3
1.) Interactions de Van Der Waals (liaison faible).....	3
2.) Liaison hydrogène (ou interaction par pont hydrogène) (liaison faible).....	4
II Les solvants moléculaires.....	5
1.) Exemple : Effets du solvant Eau.....	5
2.) Classification des solvants.....	6
Conclusion : Composés organiques volatiles.....	7

Une étude récente entreprise aux USA, entreprise par Autumn et ses collègues de l'Université de Berkeley [K. Autumn *et al.*, «Adhesive force of a single gecko foot-hair» *Nature*, 405 (2000) 681-685.], fait apparaître que le gecko, un lézard qui vit dans les régions tropicales, est capable de se mouvoir sur n'importe quelle surface lisse verticale ou sous un plan horizontal tout aussi lisse, par la seule action des forces de Van der Waals. [...] Les pattes du gecko (qui ne porte pas de griffes comme ses cousins de nos pays tempérés) sont terminées par cinq doigts dont l'observation au microscope électronique à balayage fait apparaître qu'ils présentent chacun environ 5000 poils de kératine par millimètre carré, qui se divisent à leur terminaison en plusieurs centaines de soies. Au total, ce lézard possède environ deux milliards de soies qui lui assurent à la fois suspension et progression...le gecko adhère aux murs par des forces de Van der Waals car les spatules du gecko approchent la surface à une échelle nanométrique, condition nécessaire pour les forces de Van der Waals significatives qu'à courtes distances.



Rappels CM1

Electronégativité : Grandeur sans dimension, notée χ , qui traduit l'aptitude d'un atome A à attirer vers lui le doublet électronique qui l'associe à un autre atome B (liaison covalente). Donne l'aptitude d'un atome à garder ses électrons.

Si les atomes liés par une liaison covalente ont une différence d'électronégativité suffisante, la liaison est dite polarisée : l'atome le plus électronégatif porte une charge partielle négative δ^- et l'autre une charge partielle positive δ^+ . Remarque : On considère parfois que la différence d'électronégativité doit être supérieure à 0,4.

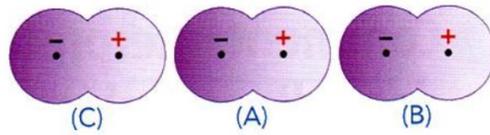
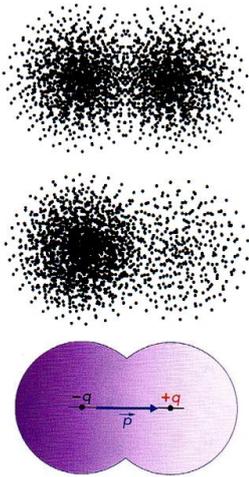
Une molécule est polaire si le barycentre des charges positives P(+q) n'est pas confondu avec le barycentre des charges négatives N(-q). Elle possède alors un moment dipolaire permanent.

Le moment dipolaire permanent est noté \vec{p} ou $\vec{\mu}$ est défini par $\vec{p} = q\overline{NP}$ Unité : le Debye 1D $\approx \frac{1}{3} 10^{-29}$ C.m
Pour l'eau, $p = 1,86$ D.

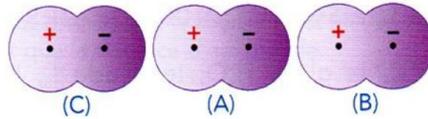
Introduction : Polarisabilité d'un atome ou d'une molécule

Un atome ou une molécule est polarisable s'il apparaît dans l'atome ou la molécule un moment dipolaire (dit induit) \vec{p} , en présence d'un champ électrique extérieur \vec{E} :

$\vec{p} = \alpha \vec{E}$ où $\alpha > 0$ est appelée polarisabilité de l'atome ou de la molécule.



Polarisation des molécules de diiode dans le cristal de diiode à l'instant t



Polarisation des molécules de diiode dans le cristal de diiode à l'instant t'

Élément chimique		Z
F	Fluor	9
Cl	Chlore	17
Br	Brome	35
I	Iode	53

I Forces intermoléculaires

1.) Interactions de Van Der Waals (liaison faible)

Résultent de l'interaction attractive entre dipôles électrostatiques permanents (molécules polaires) ou induits (molécules polarisables). Sont plus fortes entre molécules polaires qu'entre molécules polarisables.

Cristaux moléculaires : Assemblage de molécules identiques (neutres) gardant leur identité dans le cristal.

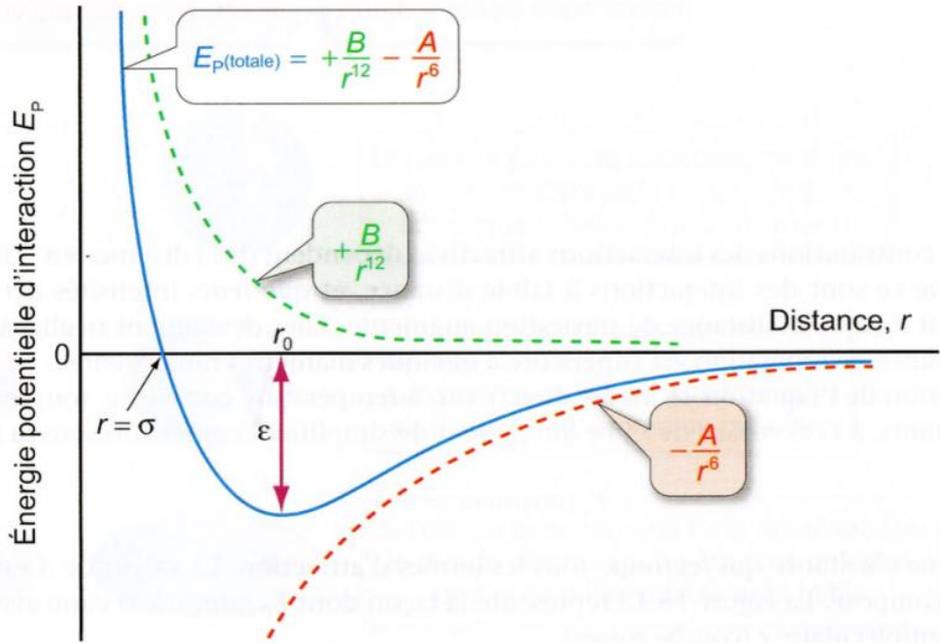
Au sein des molécules, les liaisons covalentes sont peu affectées par l'assemblage du cristal.

Entre molécules, les liaisons sont dix à cent fois plus faibles.

$$E_{\text{liaison}} \approx 1 \text{ à } 10 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad d \approx 300 \text{ à } 500 \text{ pm}$$

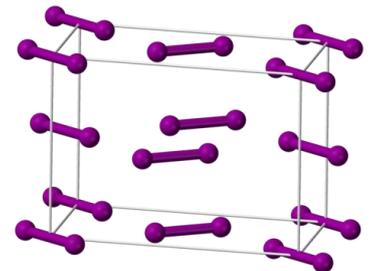
Remarque : Liaison covalente $E_{\text{liaison}} \approx 500 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad d \approx 150 \text{ pm}$

L'énergie globale d'interaction entre deux molécules est la somme des contributions attractives et répulsive.



solide	température de fusion en K
neon	24
argon	84
krypton	117
xenon	161

Ex : Diiode. $d_{I-I} = 268 \text{ pm}$. Entre deux molécules, $d_{\text{min}} = 356 \text{ pm}$.
 $T_{\text{fusion}} = 113 \text{ °C}$ $T_{\text{ébullition}} = 184 \text{ °C}$



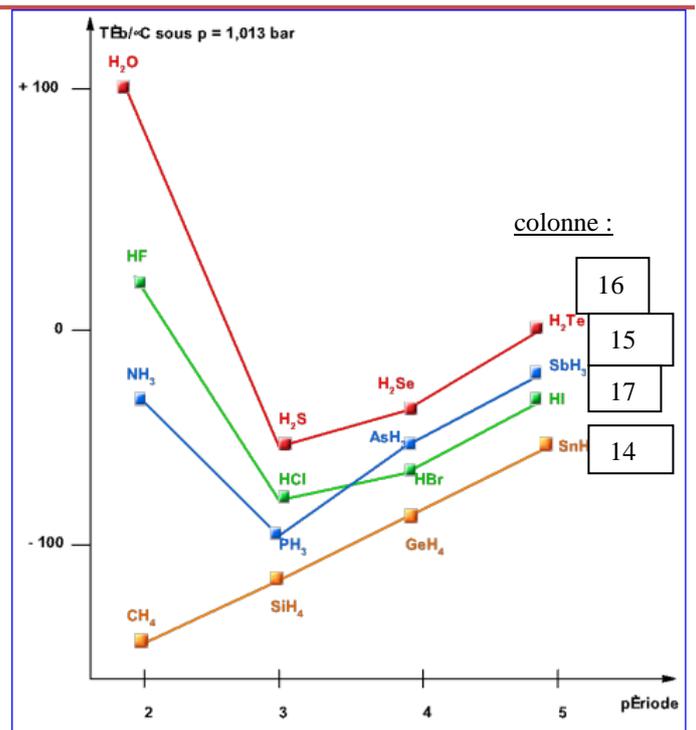
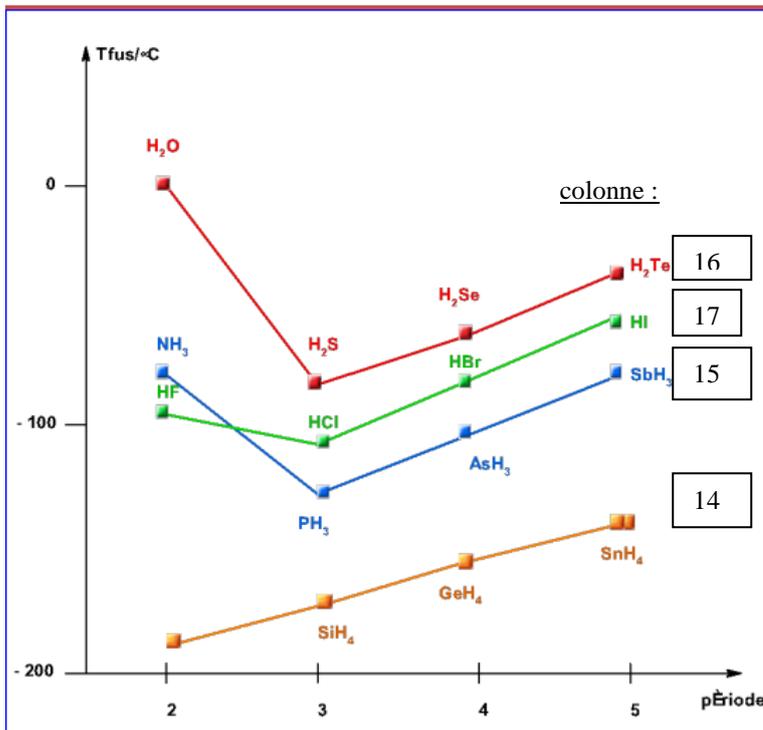
2.) Liaison hydrogène (ou interaction par pont hydrogène) (liaison faible)

Liaison hydrogène : Liaison de nature électrostatique s'exerçant entre l'hydrogène d'une liaison A-H fortement polarisée et d'un atome B d'une molécule possédant un doublet libre (A et B très électronégatifs : N, O, F).

Energie de liaison $E_\ell \approx 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Elle est due à une interaction dipôle-dipôle. Elle est plus forte qu'une liaison de Van Der Waals, mais beaucoup moins qu'une liaison covalente ou qu'une liaison ionique (liaison forte : Energie de liaison $E_\ell \approx 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

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

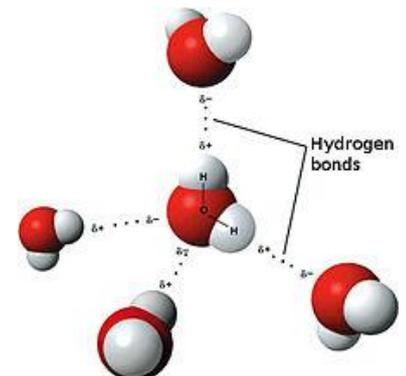


Exemple : Glace I (glace ordinaire, il en existe 6 variétés).

Liaisons covalentes 99 pm

Liaisons hydrogène 177 pm

D_{O-O} = 276 pm.



II Les solvants moléculaires

Une solution est obtenue par dissolution d'un composé chimique (le soluté) dans un liquide (le solvant).

1.) Exemple : Effets du solvant Eau

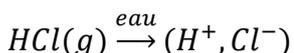
Le chlorure d'hydrogène $HCl(g)$ est une molécule polaire.

Lors de la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau, on observe trois étapes.

a) Ionisation : Liée à la polarité des molécules de solvant et de soluté.

Les interactions avec le solvant entraînent la rupture de la liaison covalente. Mais les ions restent proches sous l'action des interactions électrostatiques. Il y a formation de paires d'ions.

On parle de liaison ionique si la différence d'électronégativité est forte entre les deux ions.



Il y a solvololyse, c'est-à-dire rupture de liaison covalente.

Remarque : Pour un cristal ionique, il y a ionisation simple : $NaCl(s) \xrightarrow{eau} (Na^+, Cl^-)$

C'est un cristal ionique, il n'y a donc pas de liaisons covalentes, mais uniquement une liaison ionique (liaison forte).

b) Dissociation (ou dispersion) : La paire d'ions est dissociée sous l'action de la permittivité relative ϵ_r de l'eau. $(H^+, Cl^-) \xrightarrow{eau} H^+ + Cl^-$

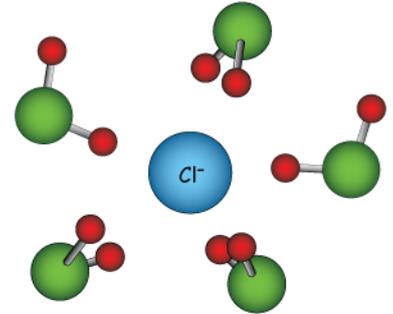
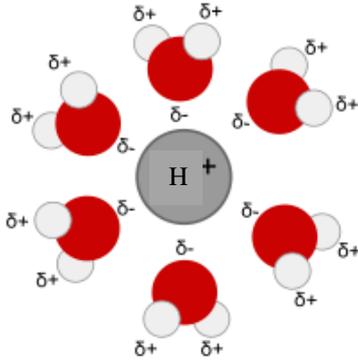
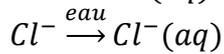
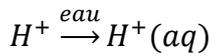
Loi de Coulomb : Deux points matériels immobiles M_1 et M_2 de charge électrostatique q_1 et q_2 , et distants de r dans le vide, exercent l'un sur l'autre une force, appelée force d'interaction électrostatique qui est attractive entre deux charges de signes opposés et de norme :

$$F_{q_1 \rightarrow q_2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_1| \cdot |q_2|}{r^2} \quad \epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1} \quad \text{est la permittivité absolue du vide}$$

Dans l'eau, $F_{q_1 \rightarrow q_2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{|q_1| \cdot |q_2|}{r^2}$ où $\epsilon_r \approx 80$

c) Solvation (ou hydratation, lorsque le solvant est l'eau): Les ions s'entourent de molécules d'eau, à cause des interactions électrostatiques.

La solvation est liée à la proticité (existence d'un $-H^{\delta+}$ susceptible de former une liaison hydrogène, ou des liaisons de Van der Waals).



2.) Classification des solvants

Polaire ? On regarde si la molécule possède un moment dipolaire \vec{p}

Polaire

Apolaire

Dispersant ?

Donc non dispersant

On regarde ϵ_r

Protique ?

Aprotique ou non

On regarde $-H^{\delta+}$ capable de former une liaison hydrogène

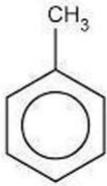
Les interactions soluté-soluté sont remplacées par des interactions soluté-solvant lors de la dissolution.

Les composés polaires, associés par liaisons hydrogènes et les ions sont très solubles dans l'eau : ils sont dits hydrophiles.

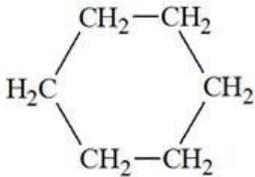
Exemple : HCl

Les composés apolaires associés par liaisons de Van der Waals sont peu solubles dans l'eau. Ils sont dits hydrophobes.
Exemples : chaînes carbonées des hydrocarbures, I_2 apolaire, donc peu soluble dans l'eau.

Toluène :



Cyclohexane



DANGER

TOLUENE

HIGHLY FLAMMABLE LIQUID AND VAPOR



PROTECTIVE GLOVES, EYE/FACE PROTECTOR
VAPOR RESPIRATOR ARE REQUIRED IN THIS AREA.



Conclusion : Composés organiques volatiles

La plupart des solvants utilisés sont des COV (Composés organiques volatiles) nocifs pour l'environnement.

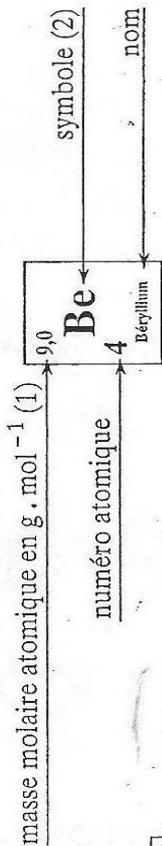
- grande inflammabilité
- effet toxique sur la santé et l'environnement
- participation à l'effet de serre.

Chimie verte : Réduire les COV, les recycler. Faire des réactions sans solvant, en phase gazeuse, en utilisant des fluides supercritiques, ou simplement l'eau comme solvant.

Rappel CMI : Electronégativité

1																								18	
1	$\chi_M =$ échelle de Mulliken $\chi_P =$ échelle de Pauling																	2							
1	1 H																	2 He							
	$\chi_M: 2,21$																	3,0							
	$\chi_P: 2,20$																	-							
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne							
	0,84	1,40											1,93	2,48	2,33	3,17	3,90	-							
	0,98	1,57											2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	-							
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar							
	0,74	1,17											1,64	2,25	1,84	2,28	2,95	-							
	0,93	1,31											1,61	1,93	2,19	2,58	3,16	-							
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr							
	0,77	0,99	-	-	-	-	-	-	-	-	1,36	1,49	1,82	2,50	1,59	2,18	2,62	-							
	0,82	1,00	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,90	1,65	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96	-							
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe							
	0,50	0,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,57	2,44	1,46	2,08	2,52	-							
	0,82	0,95	1,22	1,33	1,64	2,16	1,92	2,18	2,28	2,20	1,93	1,69	1,78	1,80	2,05	2,09	2,66	-							
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn							
	0,79	0,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-							
	-	-	1,10	1,29	1,50	2,26	1,94	2,18	2,20	2,28	2,54	2,00	1,62	1,87	2,02	2,0	2,2	-							
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac																						
	-	-	-																						
	0,7	0,9	1,1																						

Classification périodique



notes : (1) basé sur le ^{12}C
 (2) état physique du corps pur simple à 25 °C et 1.013 bar :
 noir = solide ; rouge = gaz ; vert = liquide ; magenta = préparé par synthèse

période

I	1,0 1 H Hydrogène	2	9,0 4 Be Béryllium	13	10,8 5 B Bore	14	12,0 6 C Carbone	15	14,0 7 N Azote	16	16,0 8 O Oxygène	17	19,0 9 F Fluor	18	4,0 2 He Hélium					
II	6,9 3 Li Lithium	9,0 4 Be Béryllium	24,3 12 Mg Magnésium	27,0 13 Al Aluminium	28,1 14 Si Silicium	31,0 15 P Phosphore	32,1 16 S Soufre	35,5 17 Cl Chlore	39,9 18 Ar Argon	20,2 10 Ne Néon	39,9 18 Ar Argon	79,9 35 Br Brome	83,8 36 Kr Krypton	202,2 86 Rn Radon						
III	23,0 11 Na Sodium	24,3 12 Mg Magnésium	40,1 20 Ca Calcium	47,9 22 Ti Titane	50,9 23 V Vanadium	52,0 24 Cr Chrome	54,9 25 Mn Manganèse	55,8 26 Fe Fer	58,7 28 Ni Nickel	58,9 27 Co Cobalt	63,5 29 Cu Cuivre	65,4 30 Zn Zinc	69,7 31 Ga Gallium	72,6 32 Ge Germanium	74,9 33 As Arsenic	79,0 34 Se Sélénium	79,9 35 Br Brome	83,8 36 Kr Krypton		
IV	39,1 19 K Potassium	40,1 20 Ca Calcium	87,6 38 Sr Strontium	91,2 40 Zr Zirconium	92,9 41 Nb Niobium	95,9 42 Mo Molybdène	99 43 Tc Technétium	101,1 44 Ru Ruthénium	106,4 46 Pd Palladium	102,9 45 Rh Rhodium	107,9 47 Ag Argent	112,4 48 Cd Cadmium	114,8 49 In Indium	118,7 50 Sn Étain	121,8 51 Sb Antimoine	127,6 52 Te Tellure	126,9 53 I Iode	131,3 54 Xe Xénon	222 86 Rn Radon	
V	85,5 37 Rb Rubidium	87,6 38 Sr Strontium	137,3 56 Ba Baryum	178,5 72 Hf Hafnium	180,9 73 Ta Tantale	183,9 74 W Tungstène	186,2 75 Re Rhenium	190,2 76 Os Osmium	195,1 78 Pt Platine	192,2 77 Ir Iridium	197,0 79 Au Or	200,6 80 Hg Mercure	204,4 81 Tl Thallium	207,2 82 Pb Plomb	209,0 83 Bi Bismuth	210 84 Po Polonium	210 85 At Astaté	222 86 Rn Radon	222 86 Rn Radon	
VI	132,9 55 Cs Césium	137,3 56 Ba Baryum	226 88 Ra Radium	227 89 Ac Actinium	140,1 58 Ce Cérium	140,9 59 Pr Praseodyme	144,2 60 Nd Néodyme	145 61 Pm Prométhéum	152,0 63 Eu Europium	150,4 62 Sm Samarium	157,3 64 Gd Gadolinium	158,9 65 Tb Terbium	162,5 66 Dy Dysprosium	164,9 67 Ho Holmium	167,3 68 Er Ér	168,9 69 Tm Thulium	173,0 70 Yb Ytterbium	175,0 71 Lu Lutécium	222 86 Rn Radon	
VII	223 87 Fr Francium	226 88 Ra Radium	227 89 Ac Actinium	232,0 90 Th Thorium	231,0 91 Pa Protactinium	238,0 92 U Uranium	237,0 93 Np Neptunium	242 94 Pu Plutonium	243 95 Am Américium	242 94 Pu Plutonium	247 96 Cm Curium	247 95 Am Américium	251 98 Cf Californium	254 99 Es Einsteinium	253 100 Fm Fermium	256 101 Md Mendelevium	254 102 No Nobélium	257 103 Lr Lawrencium	222 86 Rn Radon	222 86 Rn Radon