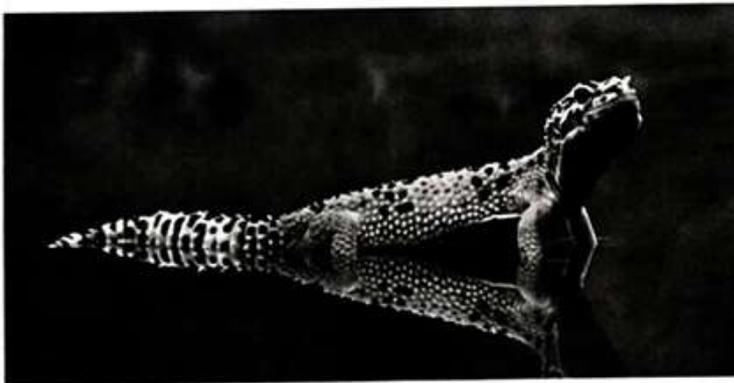


Introduction : Polarisabilité d'un atome ou d'une molécule	2
I Forces intermoléculaires	3
1.) Interactions de Van Der Waals (liaison faible)	3
2.) Liaison hydrogène (ou interaction par pont hydrogène) (liaison faible)	4
II Les solvants moléculaires	5
1.) Exemple : Effets du solvant Eau	5
2.) Classification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

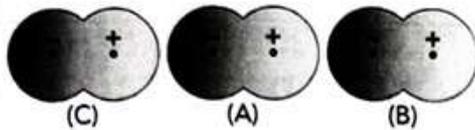
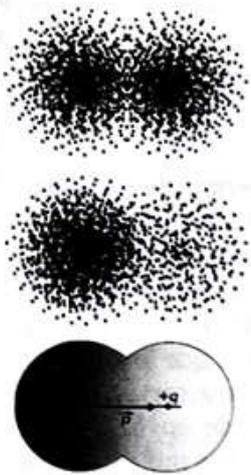
Pour l'eau, $p = 1,86$ D.

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

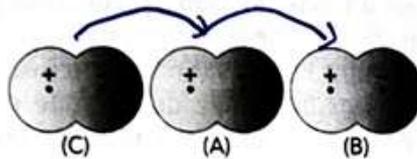
Un atome ou une molécule est polarisable s'il apparaît dans l'atome ou la molécule un moment dipolaire (dit induit) \vec{p} , en présence d'un champ électrique extérieur \vec{E} :

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

\vec{E} - Soit créé par 1 molécule polaire soit créé par 1 répartition non uniforme d' e^- à un moment donné
 (\vec{E} créée par des charges fixes, \vec{B} créée par des courant et aimants)
 ex: I_2 $I_2 = 53$ halogène $|\underline{I} \cdot \underline{I}|$ $|\underline{I} - \underline{I}|$



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'



La polarité d'une molécule se propage à tous les molécules.
 I2 molécule polaire dans son état "habituel". Mais facilement polarisable
 Peut acquérir un moment dipolaire à 1 instant t, qui peut se disparaître aussitôt.

plus le nuage électronique est gros plus la molécule est polarisable,

- F2 | Nuage électronique ↑
- Cl2 | Polarisabilité ↑
- Br2
- I2 ↓

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

Rq: De manière générale la polarisabilité évolue en sens inverse de Z.

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.

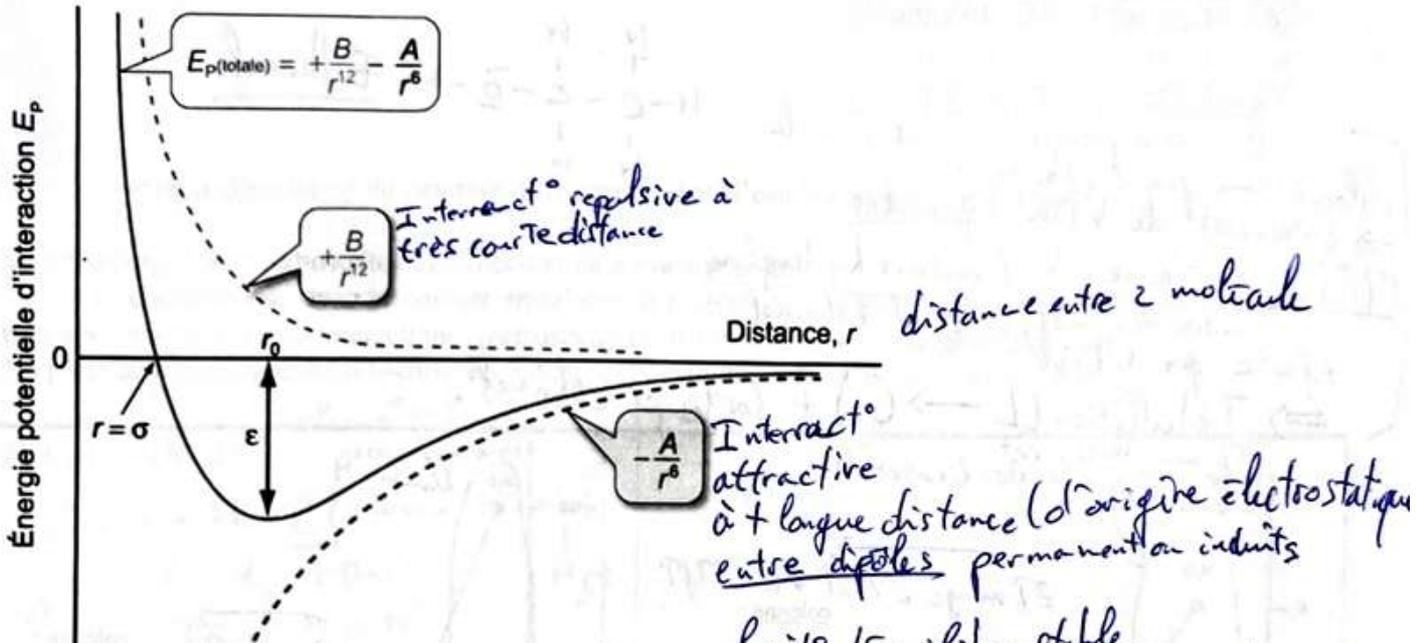
Au sein des molécules, les liaisons covalentes sont peu affectées par l'assemblage du cristal.

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

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

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

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



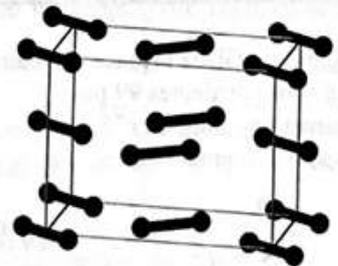
$n^2 n p^6$

Z	solide	température de fusion en K
10	neon	24
18	argon	84
36	krypton	117
54	xenon	161

Taille du nuage augmente polarisabilité ↑
 Interaction^o de VDW ↑ donc Tf ↑

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

- F_2 Tf = -220 °C
 - Cl_2 Tf = -101 °C
 - Br_2 Tf = -7 °C
 - I_2 Tf = 113 °C
- ↑ Tmarge ↑ Tf
 ↓ VDW ↑ Tf

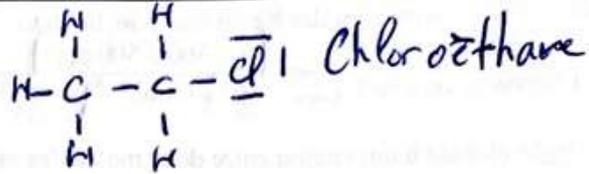
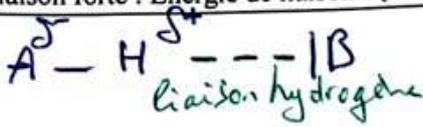


halogènes

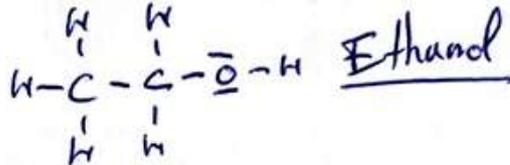
2.) Liaison hydrogène (ou interaction par pont hydrogène) (liaison faible)

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 $E_l \approx 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

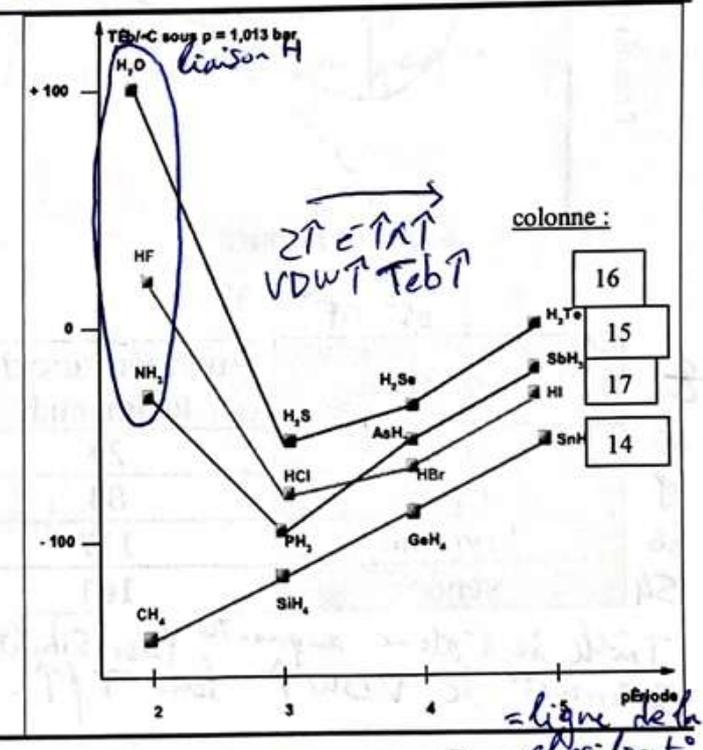
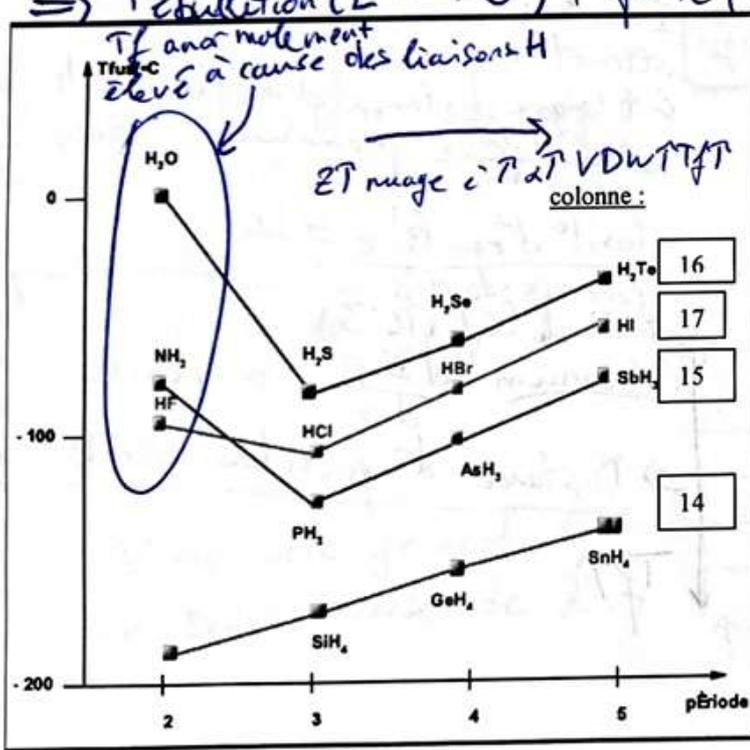
Elle est due à une interaction dipôle-dipôle. Elle est plus forte qu'une liaison de Van Der Waals, mais beaucoup moins qu'une liaison covalente ou qu'une liaison ionique (liaison forte : Energie de liaison $E_l \approx 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$).



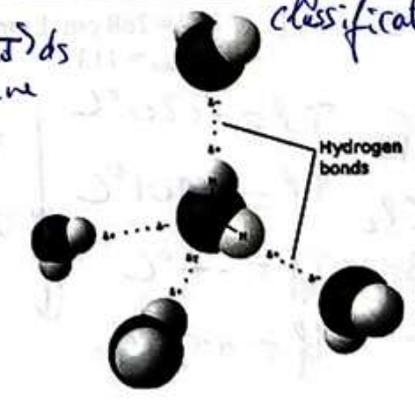
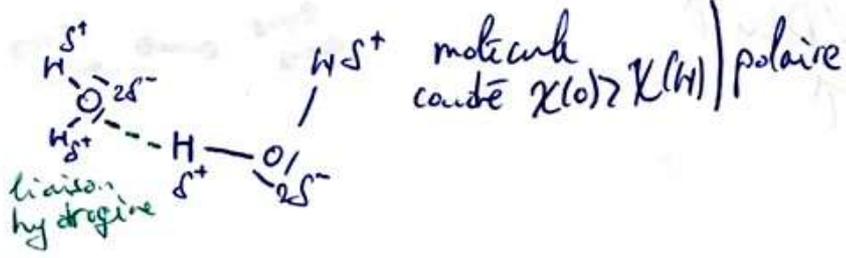
CH₃-CH₂-Cl	CH₃-CH₂-OH
M = 46 g.mol⁻¹	M = 46 g.mol⁻¹
μ = 2,06 D	μ = 1,71 D
T_{éb} = 12°C	T_{éb} = 78°C



Le moment dipolaire + grand pour le chloroéthane que l'éthanol
 ⇒ interactions de VDW + grandes
 MAIS existence de liaisons hydrogène entre les molécules d'éthanol
 + forte que VDW
 ⇒ T_{ébullition} (L → G) + forte pr ethanol.



Exemple : Glace I (glace ordinaire, il en existe 6 variétés).
 Liaisons covalentes 99 pm
 Liaisons hydrogène 177 pm
 D_{O-O} = 276 pm.



= ligne de la classificat°

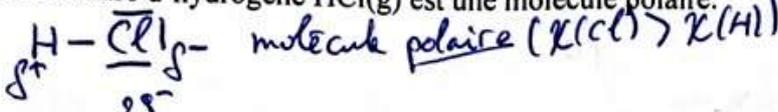
ou descend ds la colonne

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

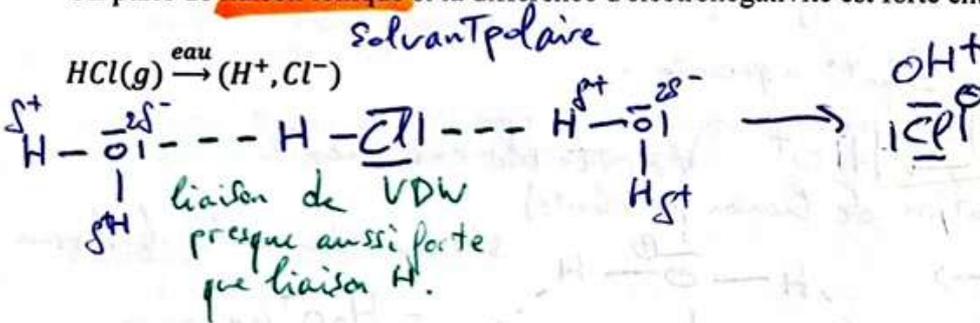
Le chlorure d'hydrogène HCl(g) est une molécule polaire.



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 solvolyse, c'est-à-dire rupture de liaison covalente.

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

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.

$$(\text{H}^+, \text{Cl}^-) \xrightarrow{\text{eau}} \text{H}^+ + \text{Cl}^-$$

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 :

$$F_{q_1 \rightarrow q_2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_1||q_2|}{r^2}$$

$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ est la permittivité absolue du vide

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

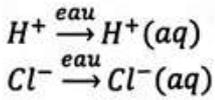
solvant dispersif ou dispersant
forte valeur de ϵ_r

6 a) b) c) DS

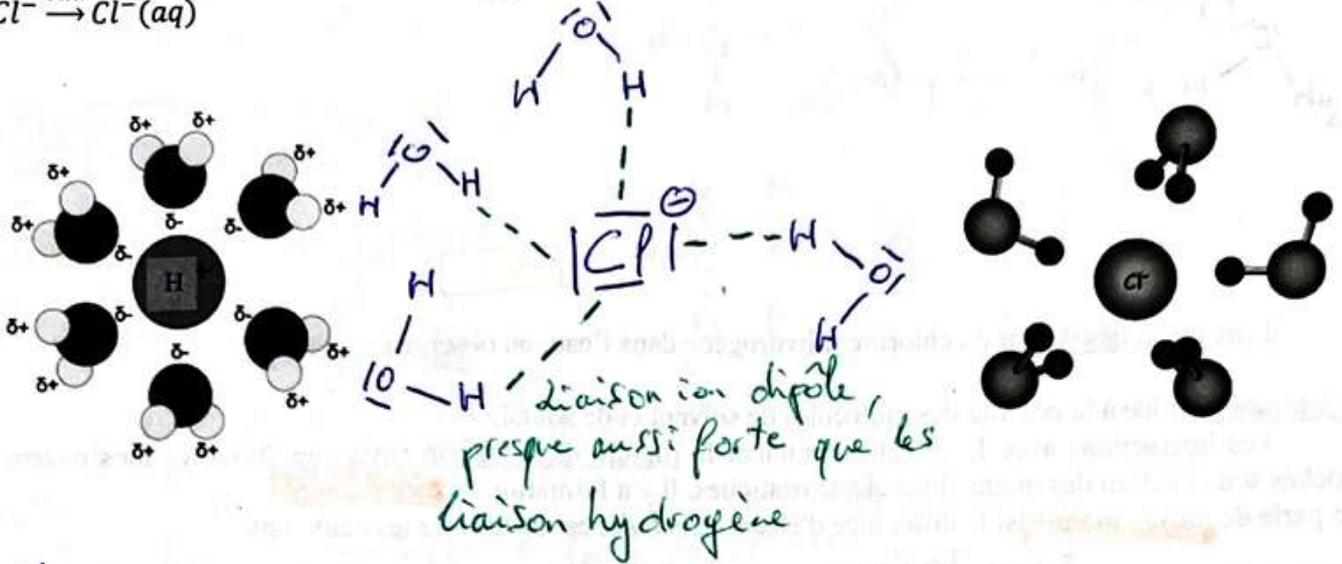
c) Solvation (ou hydratation, lorsque le solvant est l'eau): Les ions s'entourent de molécules d'eau, à cause des interactions électrostatiques.

Solvant protique

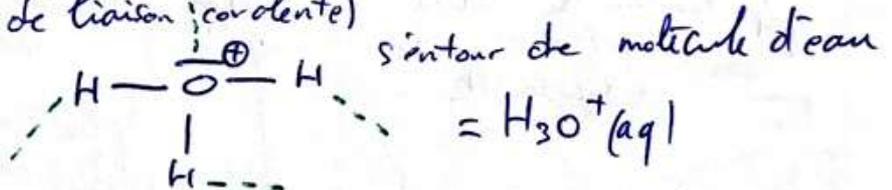
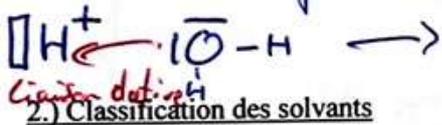
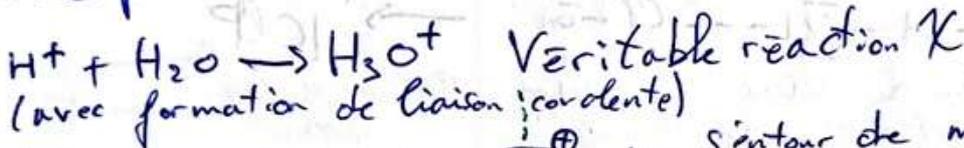
La solvation est liée à la proticité (existence d'un $-H^{\delta+}$ susceptible de former une liaison hydrogène, ou des liaisons de Van der Waals).



$$f_{eau} = \frac{F_{vide}}{\epsilon_r} \approx \frac{F_{vide}}{f_0}$$



$\triangle H^+$ n'existe pas en solution aqueuse.



2.) Classification des solvants

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

Polaire

Solvant apolaire aprotique, cyclohexane, toluène

Apolaire

Dispersant ?

On regarde ϵ_r doit être grand

Donc non dispersant

Protique ?

On regarde $-H^{\delta+}$ capable de former une liaison hydrogène (ou VDW forte)

Solvant polaire protique ex: H_2O , Ethanol C_2H_5OH

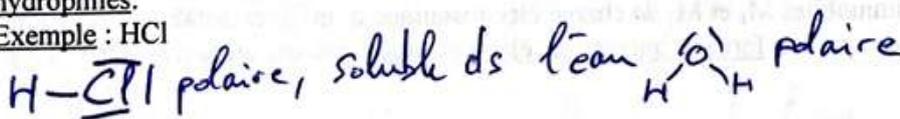
Aprotique ou non

Solvant polaire aprotique: propane $H_3C-C(CH_3)_2$

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.

