

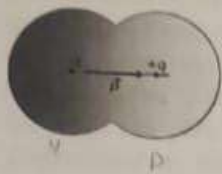
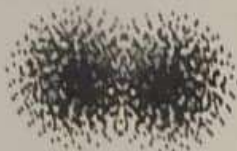
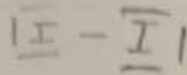
## Introduction : Polarisabilité d'un atome ou d'une molécule

Un atome ou une molécule est polarisable s'il apparaît dans l'atome ou la molécule un **moment dipolaire 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.

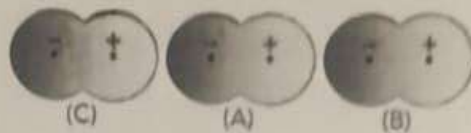
$\vec{E}$  créé par des charges fixes,  $\vec{E}$  dans un gaz qui vient par des courants ou des charges en mouvement.

ex: diiode Iode  $Z = 53$  atome  $53e^-$  Halogène  $ns^2 np^5$ ,  $\vec{I}$

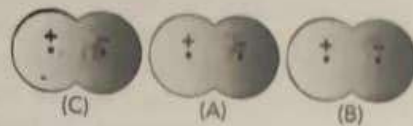


moment dipolaire

$$\text{dipolaire : } \vec{p} = qNP$$



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'

colonne des halogènes

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

A r, répartition non uniforme des  $e^-$  autour du noyau, spontanée ou non, création de  $\vec{p}$ , induit sur une molécule.

=> Polarisation qui s'étend de proche en proche.

$I_2$  : molécule apolaire (ne poss. de pas de  $\vec{p}$  permanent) mais est polarisable.

nb électrons  $\rightarrow$  polarisable  $\rightarrow$

Polarisabilité : évolue en sens inverse de l'électronégativité.

# I Forces intermoléculaires

3

## 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.

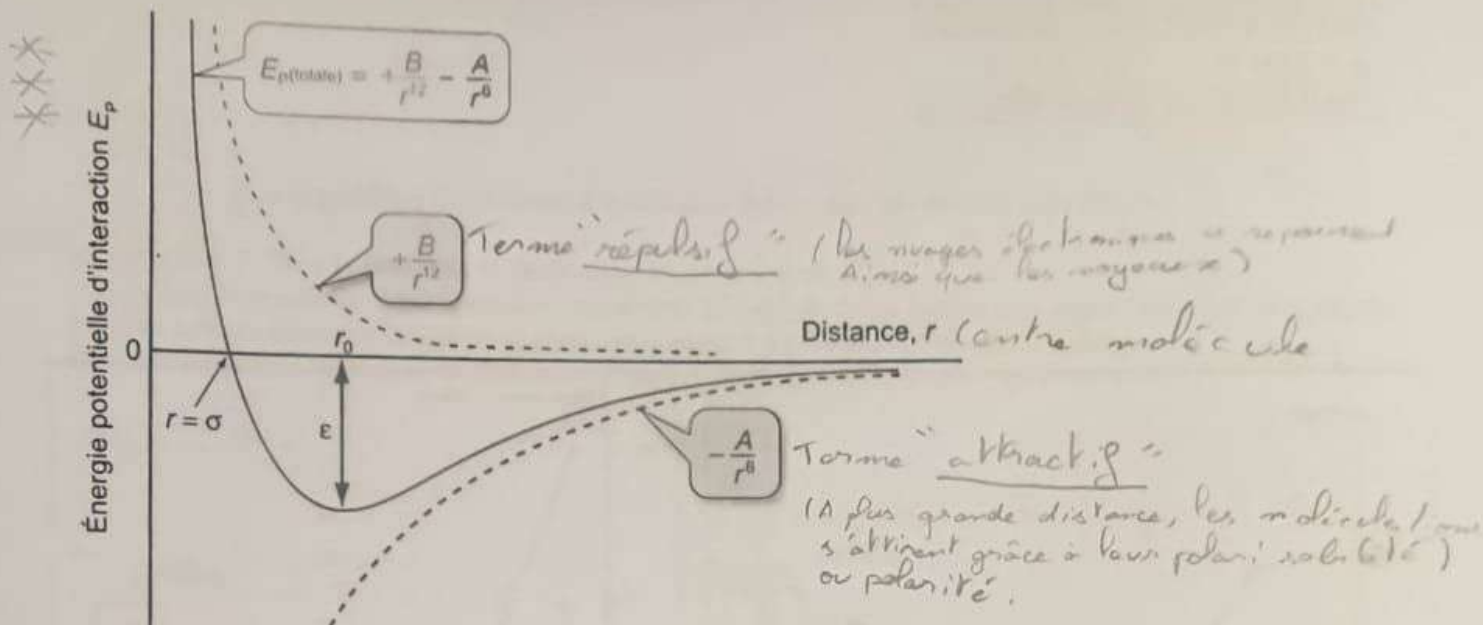
Entre molécules, les liaisons sont dix à cent fois plus faibles.

$$E_{\text{liaison}} \approx 1 \text{ à } 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$d \approx 300 \text{ à } 500 \text{ pm}$$

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

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



Interaction entre dipôles.

gaz rares

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

Remarque :  $E_p \rightarrow 0$  Aucune interaction  
Position stable : minimum d'énergie potentielle  $\Rightarrow$  équilibre entre attraction et répulsion

$z \nearrow T_f \nearrow$

monter  $\oplus$  en température pour casser les interactions entre atomes (Van Der Waals polarisabilité)

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

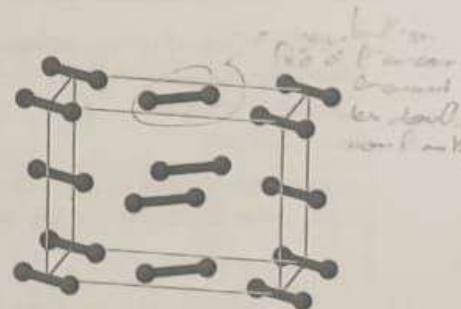
Plus grande Température de fusion

$F_2, Cl_2, Br_2, I_2$   
 $z \nearrow T_f \nearrow$

$I_2$  solide à P,T habituelles

$Br_2$  liquide à P,T

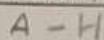
$F_2, Cl_2$  gazeux à P,T



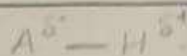
## 2.) Liaison hydrogène (ou interaction par pont hydrogène) (liaison faible)

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

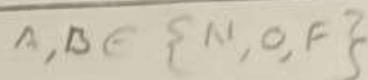
Elle est due à une interaction dipôle-dipôle. Elle est plus forte qu'une liaison de Van Der Waals, mais beaucoup moins qu'une liaison covalente ou qu'une liaison ionique (liaisons fortes : Energie de liaison  $E_l \approx 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).



$$\chi(A) > \chi(H).$$



↑ Liaison hydrogène

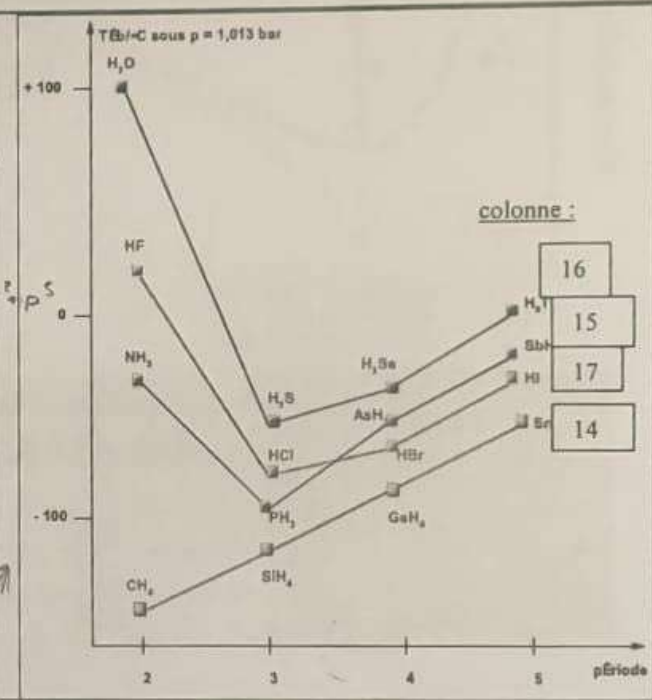
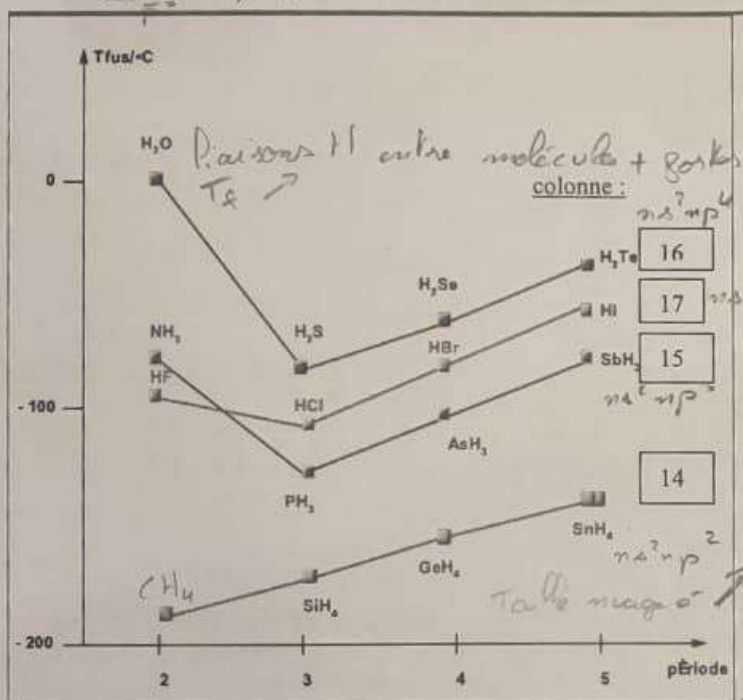
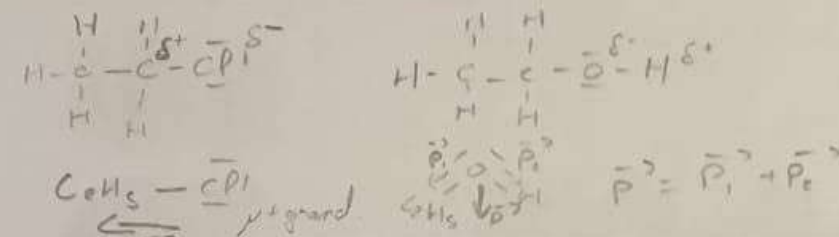


chloroéthane	éthanol
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
$M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$	$M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$
$\mu = 2,06 \text{ D}$	$\mu = 1,71 \text{ D}$
$T_{\text{éb}} = 12^\circ\text{C}$	$T_{\text{éb}} = 78^\circ\text{C}$

chloroéthane : interactions VDW + pontes.

$T_{\text{éb}} \nearrow$  (liquide  $\rightarrow$  gaz = casse toutes les liaisons)

$\mu \rightarrow$  moment polaire (valons)



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

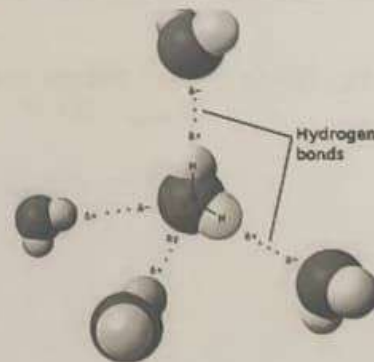
Liaisons covalentes 99 pm

Liaisons hydrogène 177 pm

$d_{\text{O-O}} = 276 \text{ pm}$ .



coudée, polaire, liaisons H.



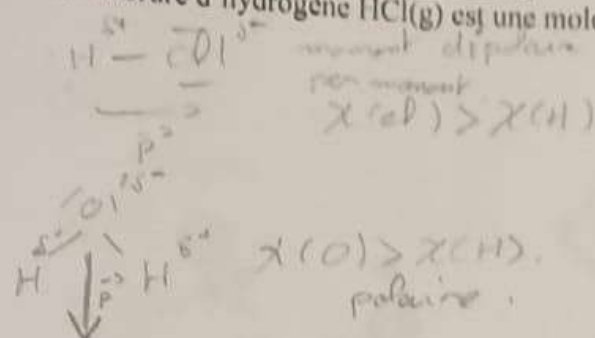


## II Les solvants moléculaires

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

### 1) Exemple : Effets du solvant Eau

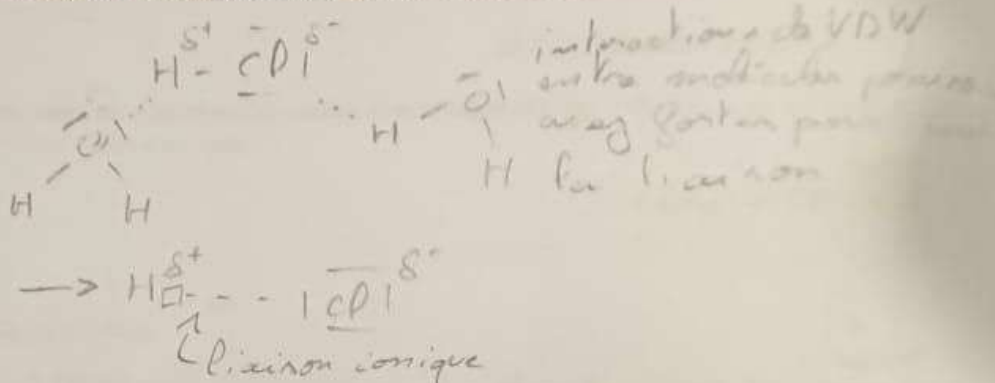
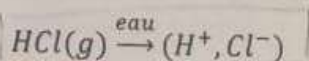
Le chlorure d'hydrogène  $\text{HCl(g)}$  est une molécule polaire.



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.



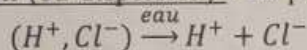
Eau = solvant polaire.

Il y a solvololyse, 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  $\epsilon_r$  de l'eau.



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 :

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

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

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

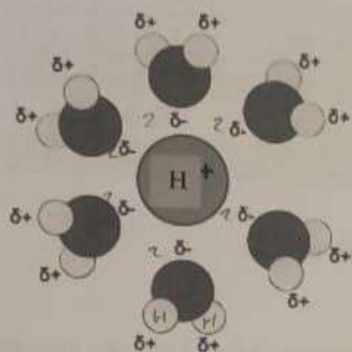
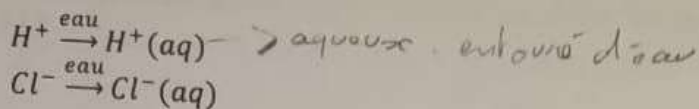
$$F_{\text{eau}} = \frac{F_{\text{vide}}}{\epsilon_r}$$

eau = solvant diélectrique.

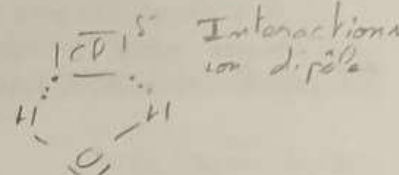
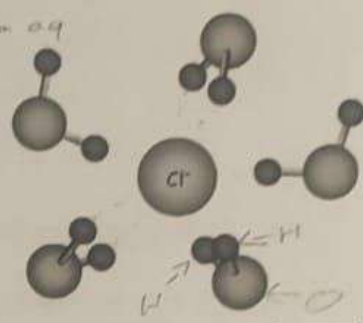
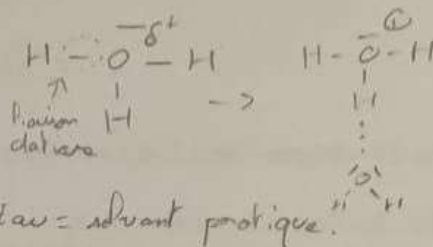
acide acétique = vinaigre  $\epsilon_r = 6,2$

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).



$H^+ [ ]$  n'existe pas seul en solution aq



## 2.) Classification des solvants

Polaire ? On regarde si le solvant possède un moment dipolaire  $\vec{p}$

**Polaire**

Dispersant ? On regarde  $\epsilon_r$

$\epsilon_r \uparrow$  dispersant  $\uparrow$  (eau)

**Apolaire**

Donc non dispersant

Protique ?

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

polaire dispersant protique (Ex: Eau)

Aprotique ou non-protique

cyclohexane, Toluène

propylène glycol, acétone  
polaire aprotique

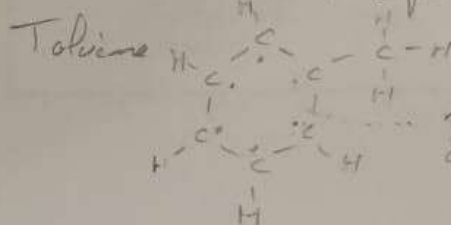
Les interactions soluté-soluté sont remplacées par des **interactions soluté-solvant** lors de la dissolution.

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.

$\Rightarrow$  solvant apolaire comme le cyclohexane.

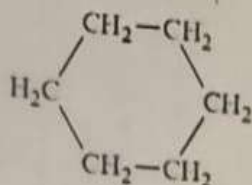


noyau benzénique Représente les 6 e- délocalisés sur le cycle des 6 C carbonés. C- forment méromères.

Toluène :



Cyclohexane



apolaire  
non polar

**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. (et de l'homme)

- 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 CM1 : Electronégativité

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

$\chi_M$  = échelle de Mulliken

$\chi_P$  = échelle de Pauling