

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

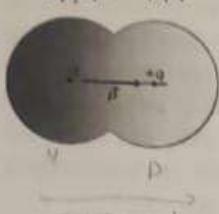
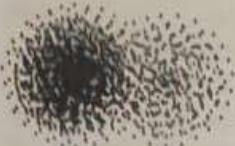
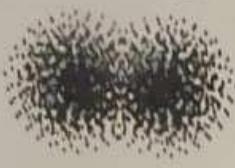
Un atome ou une molécule est polarisable s'il apparaît dans l'atome ou la molécule un moment dipolaire ( $\vec{p}$ ) induit ( $\vec{p}_i$ ) en présence d'un champ électrique extérieur  $\vec{E}$  :

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

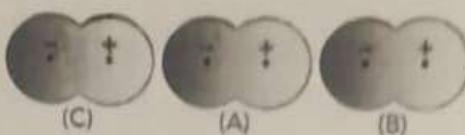
Il résulte par des charges fixes,  $\vec{p}$  d'un moment qui résulte par des mouvements de charge au momentané.

Iode  $Z = 53$  atomes  $S_3$  Polarisabilité  $\vec{p}$

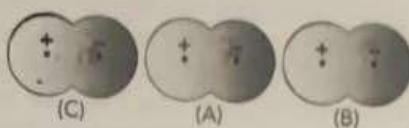
$$|\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{I}}|$$



$$\text{dipolaire } \vec{p} = q \overline{NP}$$



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



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

colonnes des halogénés

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<sub>2</sub>: molécule apolaire (ne possède pas de  $\vec{p}$  permanent) mais est polarisable.

mb réactions  $\rightarrow$  Polarisable  $\rightarrow$

Polarisabilité évolue en sens inverse de l'électronegativité.

## 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.

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

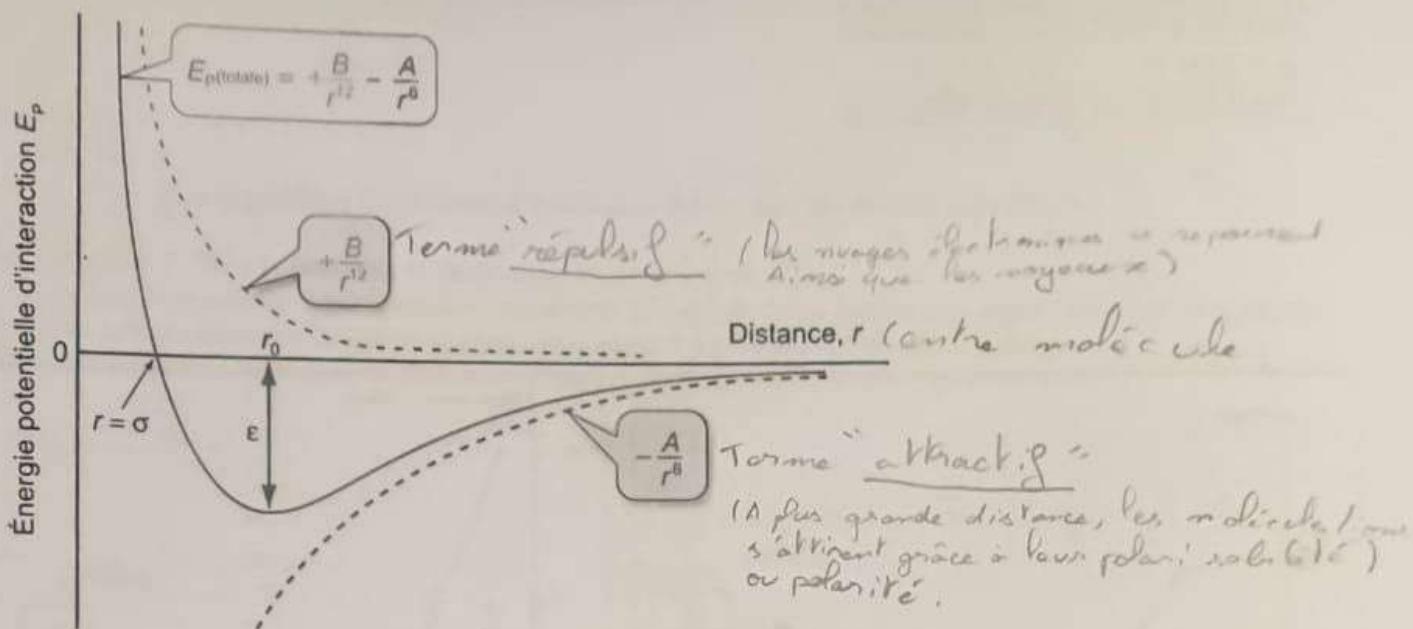
$$d \approx 300 \text{ à } 500 \text{ pm}$$

$\rightarrow$  valeur entre les molécules.

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

$\rightarrow$  valeur dans une molécule

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



Interaction entre d. pôles.

gas rares

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

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

$$z \nearrow T_f \nearrow$$

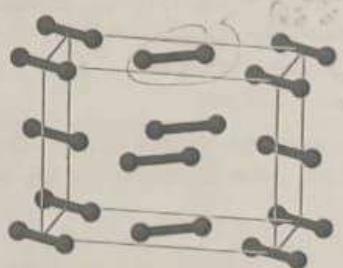
mantenir  $\oplus$  en température pour causer les interactions entre atomes (Van Der Waals polarisable).

Ex : Diiode.  $d_{1,1} = 268 \text{ pm}$ . Entre deux molécules,  $d_{\min} = 356 \text{ pm}$ .  
 $T_{\text{fusion}} = 113^\circ\text{C}$        $T_{\text{ébullition}} = 184^\circ\text{C}$

Plus grande température de fusion

$$\frac{F_{\text{cf}} \quad B_{\text{m}} \quad T}{z \nearrow T_f \nearrow z \nearrow}$$

} I<sub>2</sub> solide à PT débituelle  
 $B_{\text{m}}$ , liquide  $\approx$  PT  
 $F_{\text{2}}, Cl_{\text{2}}$  gazeuse à PT



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

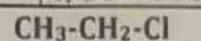
Liaison hydrogène : Liaison de nature électrostatique s'exerçant entre l'hydrogène d'une liaison A-H fortement polarisée et d'un atome B d'une molécule possédant un doublet libre (A et B très électronégatifs : N, O, F).  
Energie de liaison  $E_l = 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

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  $E_l = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

$A - H$

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

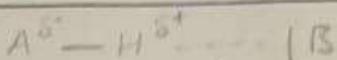
chloroéthane



$$M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\mu = 2,06 \text{ D}$$

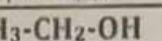
$$T_{\text{deb}} = 12^\circ\text{C}$$



↑ P: liaison Hydrogène

$A, B \in \{N, O, F\}$

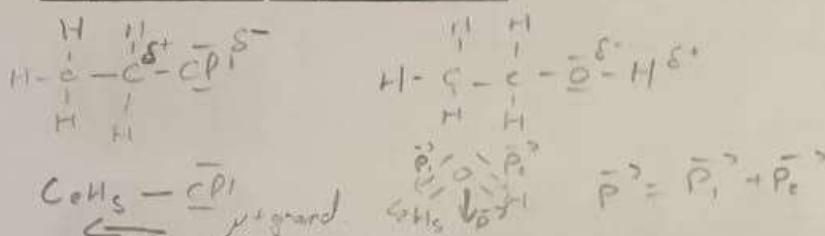
chlorméthanol



$$M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\mu = 1,71 \text{ D}$$

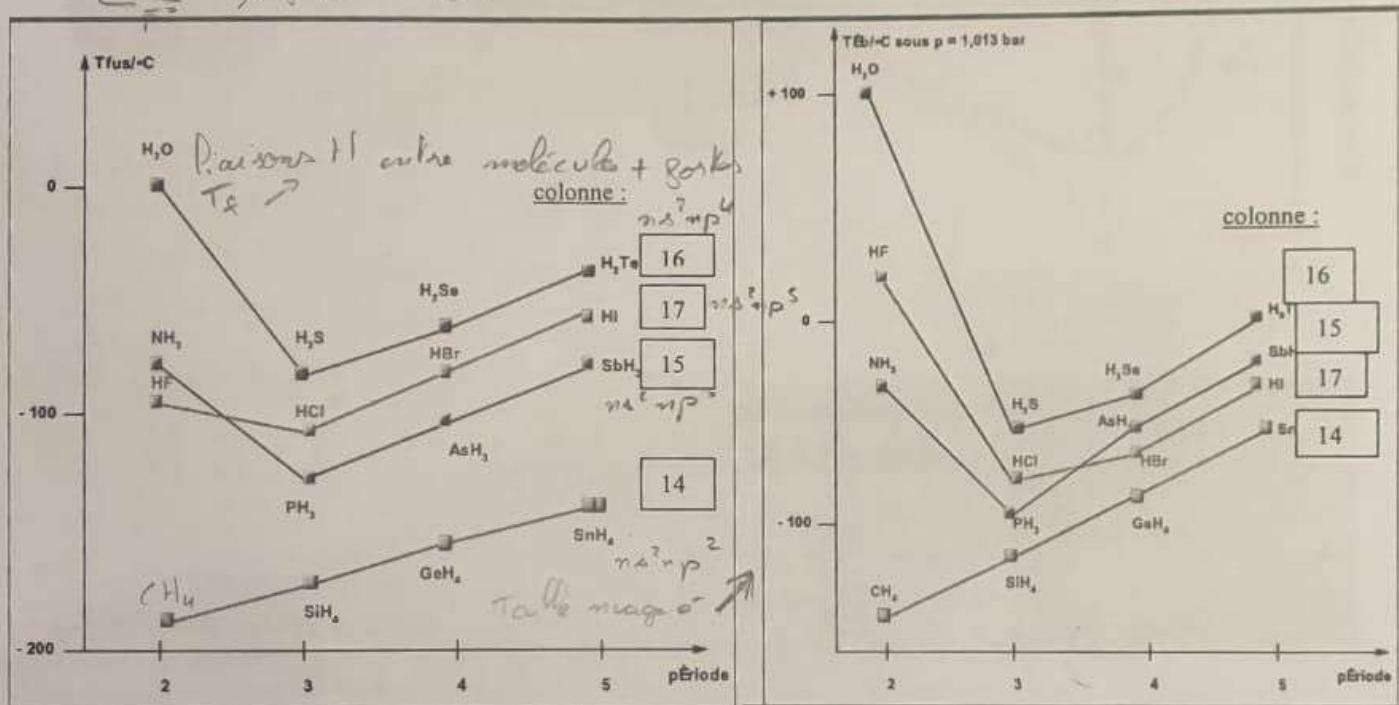
$$T_{\text{deb}} = 78^\circ\text{C}$$



chloroéthane, interactions VDW + ponts.

$T_{\text{deb}} \nearrow$  (liquide -> gaz  
= cause toutes les liaisons)

$\mu \rightarrow$  moment polaire (valence) polaris.

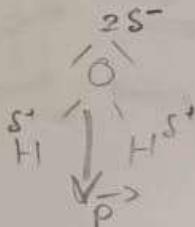


Exemple : Glace I (glace ordinaire, il en existe 6 variétés).

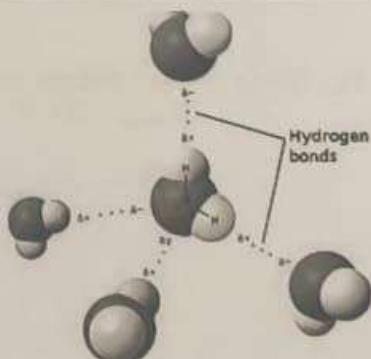
Liaisons covalentes 99 pm

Liaisons hydrogène 177 pm

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



coudée, polaire, liaison H

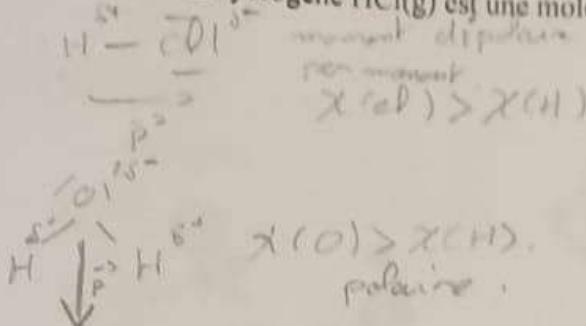


## II Les solvants moléculaires

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

### 1.1 Exemple : Effets du solvant Eau

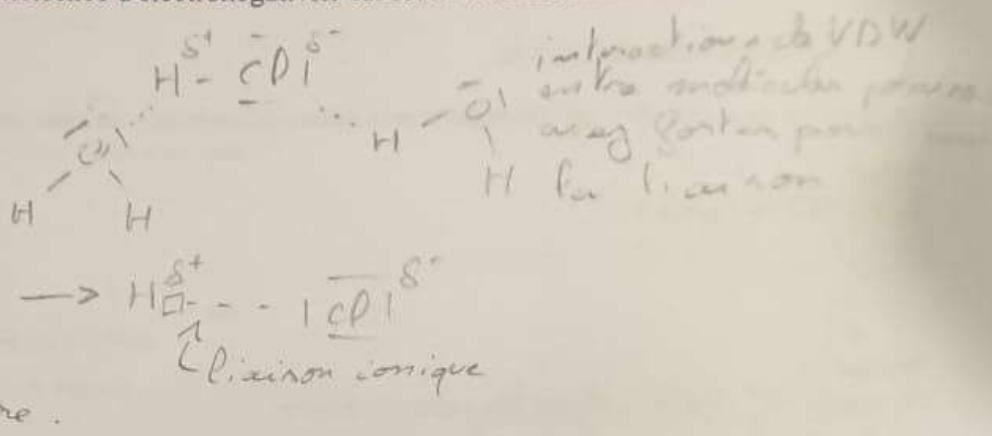
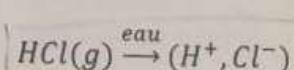
Le chlorure d'hydrogène  $HCl(g)$  est une molécule polaire.



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.

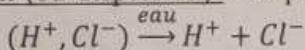


Il y a solvolyse, c'est-à-dire rupture de liaison covalente.

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

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 $\epsilon_r$ 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 :

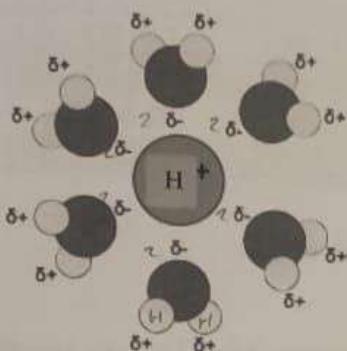
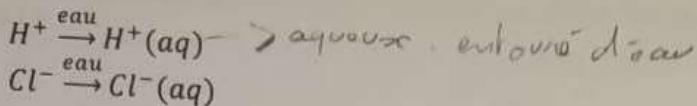
$$F_{q_1 \rightarrow q_2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_1||q_2|}{r^2} \quad \epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1} \quad \text{est la permittivité absolue du vide}$$

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

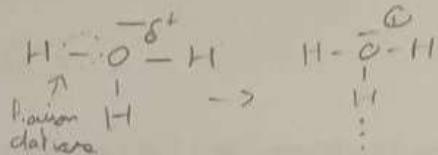
acide acétique = vinaigre  $\epsilon_r = 6,2$ .

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

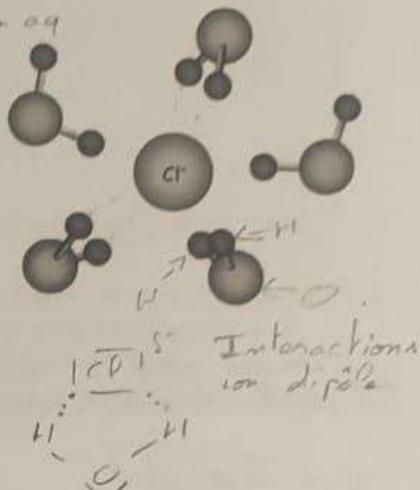
La solvatation est liée à la proticité (existence d'un  $-H^{\delta+}$  susceptible de former une liaison hydrogène, ou des liaisons de Van der Waals).



$H^+$  [ ] mis en contact par eau en solution aq



Eau = solvant protique



## 2.) Classification des solvants

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

Polaire

Dispersant ? On regarde  $\epsilon_r$

En dispersant  $\rightarrow$  (œuv)

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, Tolène

propanone = acétone  
polaire aprotique

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

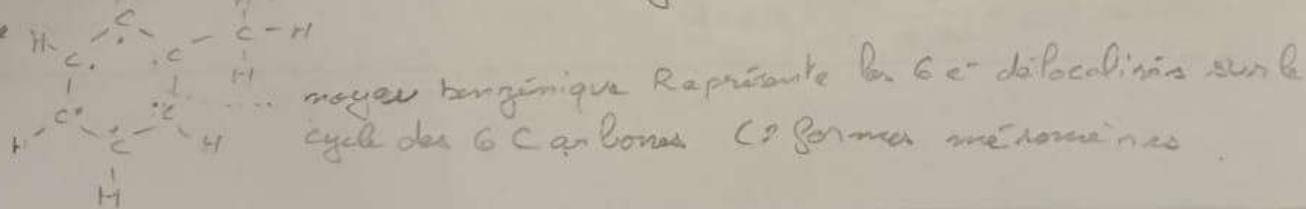
Les composés polaires, associés par liaisons hydrogènes et les ions sont très solubles dans l'eau : ils sont dits hydrophiles.

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<sub>2</sub> apolaire, donc peu soluble dans l'eau.

$\Rightarrow$  solvant apolaire comme le cyclohexane.

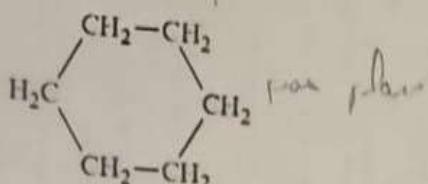
Tolène



## Toluène :



Cyclohexane *apolaire*



## 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 CM1 : Electronégativité

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