

# Molécules et solvants

---

## Chapitre 12 : Forces intermoléculaires et solvants



## Cours de chimie de première période de PCSI

---





**CHIMIE PCSI**  
lycée Jean Dautet

# Molécules et solvants

---

## Le Plan du cours

### Chapitre 12

## Forces intermoléculaires et solvants

---

<b>I. EXISTENCE DE FORCES D'INTERACTION DIPOLAIRES DE VAN DER WAALS.</b>	<b>4</b>
<b>II. LES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS.</b>	<b>5</b>
1°) INTERACTION DIPOLE PERMANENT – DIPOLE PERMANENT : INTERACTION DE KEESOM (1912)	6
2°) INTERACTION DIPOLE PERMANENT – DIPOLE INDUIT : INTERACTION DE DEBYE (1920)	7
3°) INTERACTION DIPOLE INSTANTANE – DIPOLE INSTANTANE : INTERACTION DE LONDON (1930)	9
4°) CONTRIBUTION TOTALE : INTERACTION DE VAN DER WAALS	10
5°) CONSEQUENCES DES FORCES (OU INTERACTIONS) DE VAN DER WAALS	13
<b>III. LA LIAISON HYDROGENE</b>	<b>13</b>
<b>IV. LES SOLVANTS MOLECULAIRES</b>	<b>17</b>
1°) DEFINITION	17
2°) CLASSEMENT DES SOLVANTS	17
3°) DISSOLUTION ET SOLVATATION : LES GRANDEURS QUI CARACTERISENT UN SOLVANT.	18
4°) SOLVANT ET CHIMIE VERTE FONT-ILS BON MENAGE ?	21

Situation dans le programme :

<b>Forces intermoléculaires</b>	
Interactions de van der Waals. Liaison hydrogène. Ordres de grandeur énergétiques.	Lier qualitativement la valeur plus ou moins grande des forces intermoléculaires à la polarité et la polarisabilité des molécules. Prévoir ou interpréter les propriétés liées aux conformations ou aux propriétés spectroscopiques d'une espèce. Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs par l'existence d'interactions de van der Waals ou de liaisons hydrogène inter ou intramoléculaires.
<b>Les solvants moléculaires</b>	
Grandeurs caractéristiques : moment dipolaire, permittivité relative.	Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants.
Solvants protogènes (protiques). Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.	<b>Élaborer et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la valeur d'une constante de partage.</b> <b>Justifier ou proposer le choix d'un solvant adapté à la dissolution d'une espèce donnée, à la mise en œuvre de certaines réactions, à la réalisation d'une extraction et aux principes de la chimie verte.</b>

Si les liaisons covalentes ou ioniques sont des interactions fortes qui sont responsables de la cohésion fortes entre les atomes et les ions, d'autres interactions beaucoup plus faibles mais néanmoins toutes aussi importants existent dans la nature et sont responsables de la cohésion existant en particulier entres les molécules dans les solides ou les liquides, responsables aussi de la structure en hélice de l'ADN, responsables aussi de la non miscibilité de l'huile dans l'eau (ou dans le vinaigre lorsque l'on préparer une sauce vinaigrette).

Dans ce chapitre, nous nous proposons donc de répertorier ces interactions faibles, d'ne comprendre l'origine. Nous appliquerons nos résultats à l'étude des solvants et terminerons par une partie expérimentale au cours de laquelle nous déterminerons une constante de partage.

Revenons un instant sur le TP « classification périodique » :

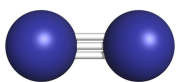
Chlore		Gaz vert	Du grec <i>khlôros</i> , vert
Brome		Liquide rouge orangé (surmonté d'une vapeur orange de dibrome)	Du grec <i>bromos</i> , fétide
Iode		Solide violet foncé présentant un certain éclat	Du grec <i>iôdos</i> , violet

La cohésion entre les molécules de diiode est plus forte entre les molécules de diiode qu'entre les molécules de dibrome et encore plus forte qu'entre les molécules de dichlore : qu'est-ce qui assure cette cohésion et comment interpréter ces différences.

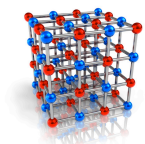
## I. Bref rappel sur les liaisons fortes.

Avant de commencer l'étude de ces interactions, classons les liaisons chimiques rencontrées dans les différents chapitres en liaisons fortes et en liaisons faibles :

Liaisons fortes		
Liaison covalente	Liaison réalisée par un doublet d'électron entre A et B. <b>Electronégativités de A et B voisines</b>	Ordre de grandeur : énergie de <b>200 à 500 kJ.mol<sup>-1</sup></b>
Liaison ionique	Liaison réalisée entre ions A <sup>+</sup> et B <sup>-</sup> (de signes contraires). <b>Electronégativités de A et B très différentes</b>	Ordre de grandeur : énergie de <b>200 à 500 kJ.mol<sup>-1</sup></b>
Liaison métallique	Liaison réalisée entre atomes A ou B (cas des alliages) d'éléments métalliques, d'électronégativités faibles, et possédant peu d'électrons de valence.  Se forme si grand nombre d'atomes A et B	Ordre de grandeur : <b>quelques centaines de kJ.mol<sup>-1</sup></b>  Concernent les métaux de la classification périodique



*Casser la triple liaison NN de la molécule de diazote nécessite 941 kJ.mol<sup>-1</sup> : c'est une liaison très forte.*



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

## II. Existence de forces d'interaction dipolaires de Van der Waals.

Les forces d'interaction dipolaires dont il va être question sont des forces intermoléculaires : elles s'exercent entre les différentes molécules qui constituent un édifice (liquide ou solide).

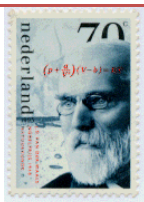
Liaisons faibles		
Liaison hydrogène	Liaison réalisée par un atome d'hydrogène déjà lié à un atome petit et électronégatif A, et un autre atome petit très électronégatif d'une autre molécule.	Ordre de grandeur : énergie de <b>20 à 40 kJ.mol<sup>-1</sup></b>
Liaison de Van der Waals	Liaison réalisée par l'attraction entre dipôles permanents ou induits d'atomes ou molécules.	Ordre de grandeur : énergie de <b>1 à 10 kJ.mol<sup>-1</sup></b>

## III. Les interactions de Van der Waals.

Dans une molécule, la cohésion des atomes de la molécule est assurée par les liaisons covalentes.

S'agissant de phases condensées, la cohésion des liquides, ou celle des solides moléculaires (cristal de diiode par exemple) s'explique par l'**existence d'interactions qui s'exercent à faible distance** entre les différentes molécules. Ces interactions sont aussi responsables de l'organisation structurale des molécules biologiques, comme les protéines, qui ont une structure en hélice. Elles participent aussi à la cohésion des macromolécules constituant des polymères par exemple.


Ces interactions qui s'exercent à faible distance sont désignées sous l'appellation d'interactions de Van der Waals. Les liaisons résultant de ces interactions sont des liaisons dites faibles car elles mettent en jeu des énergies faibles, de l'ordre du kJ.mol<sup>-1</sup> ou de la dizaine de kJ.mol<sup>-1</sup>.



Ces interactions mettent en jeu des énergies faibles, de l'ordre l'unité à la dizaine de kJ.mol<sup>-1</sup>, c'est à dire des énergies 10 à 100 fois plus faibles que celles des liaisons covalentes.

Une autre interaction expliquant entr'autres les températures de changement d'état de l'eau anormalement élevées sera aussi étudiée : la **liaison hydrogène**.

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 rares. Il a ainsi proposé une équation d'état du gaz réel qui traduisait l'écart de comportement au gaz parfait. Ce sont ces mêmes interactions qui assurent la cohésion dans les cristaux moléculaires.

	<p><b>Johannes Diderik Van der Waals</b> Physicien hollandais né à Leyde en 1837 décédé à Amsterdam 1923</p> <p><i>Prix Nobel de Physique en 1910</i> 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".</p>
-----------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Ces interactions de faibles énergies sont des interactions de types électrostatiques dipôles-dipôles.

L'appellation « liaisons de Van der Waals » rassemble en fait trois contributions distinctes :

- Interaction entre molécules **polaires** : étudiée par **Keesom**
- Interaction entre molécules **polaires** et **apolaires** : étudiée par **Debye**
- Interaction entre molécules **apolaires** : étudiée en détail par **London**

*Rappel : moment dipolaire d'une molécule*

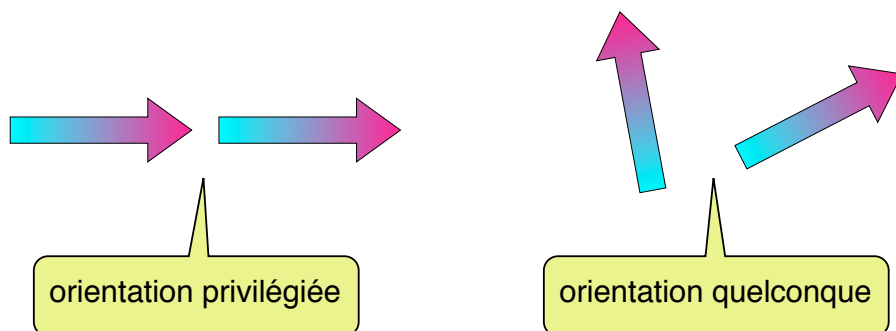


2 charges  $+q$  et  $-q$  distantes de  $d$  forment un dipôle. Le moment dipolaire  $\vec{\mu}$  est un vecteur orienté du "-" vers le "+" et sa norme vaut :  $\|\vec{\mu}\| = q \cdot d$  ( $q > 0$ ).

**1°) Interaction dipôle permanent – dipôle permanent : interaction de KEESOM (1912)**

	<p><b>Willem Hendrik KEESOM</b> 1876-1956 a solidifié l'hélium en 1926</p>
-------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

Cette interaction s'établit entre deux molécules polaires A et B.



C'est d'abord **Keesom** qui a établi l'expression d'une première contribution aux **interactions de Van der Waals** : l'interaction entre dipôles permanents dans les molécules polaires. On l'appelle "**effet d'orientation**".

Si on appelle  $p_1$  et  $p_2$  les normes des moments dipolaires des 2 molécules envisagées, l'énergie d'interaction de Keesom est :

$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{1}{RT} \frac{1}{d^6} \qquad E_K = -A_K \cdot \frac{p_1^2 p_2^2}{T d^6} = -\frac{A_K}{d^6}$$

**Cette interaction dépend de T**, température : cette dépendance par rapport à la température T montre que l'énergie d'interaction diminue lorsque la température T augmente : **l'effet d'orientation** (schéma ci-dessus) **est concurrencé par l'agitation thermique**.

Cette interaction est d'autant plus forte et les molécules sont d'autant plus liées que les **moments dipolaires** des deux molécules sont **grands** et que la température est **basse**.

Il faut retenir également que cette interaction est en  $1/d^6$  : elle 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].*

Cette interaction est celle que l'on rencontre entre deux molécules polaires tels CO, tels HI par exemple. Elle assure la cohésion de solides tels celle du cristal de NO ( $\theta_{\text{fus}} = -205^\circ\text{C}$  et  $p = 0,15 \text{ D}$ )

## 2°) Interaction dipôle permanent - dipôle induit : interaction de DEBYE (1920)



### **Peter Joseph William DEBYE**

(Maastricht, 1884 - Ithaca, 1966)

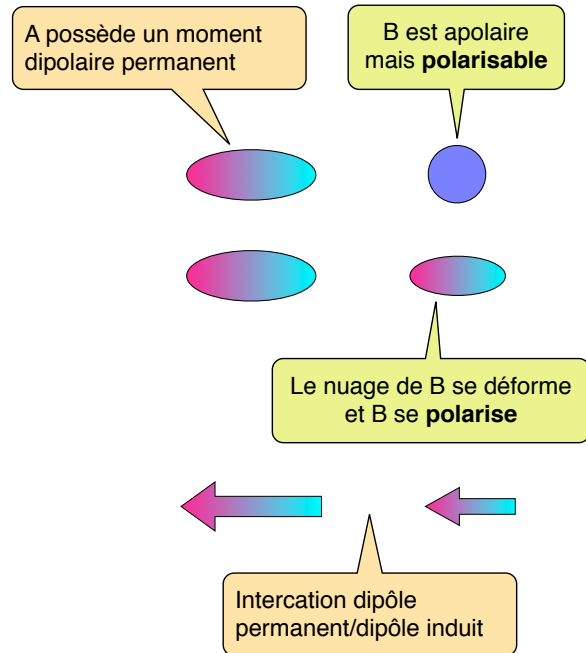
#### **Prix Nobel de chimie en 1936**

« 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. »

En 1920, **Debye** a établi l'expression d'une nouvelle contribution, qui s'ajoute à la précédente lorsqu'elle implique deux molécules polaires.

C'est l'interaction connue sous le nom de Debye, entre un dipôle permanent et un dipôle induit. On parle ici d' "**effet d'orientation**".

Une molécule polaire **A** crée dans son voisinage un champ électrique. Ce champ électrique va induire une déformation du nuage électronique dans une molécule **B** voisine. **B** va posséder alors un moment dipolaire, qu'on qualifie d'"induit". Ce **moment dipolaire induit** est proportionnel à la **polarisabilité**  $\alpha$  de la molécule **B**. Il en résulte une interaction entre le moment dipolaire permanent de la molécule **A** et le moment dipolaire induit de **B**. L'énergie d'interaction de Debye est de la forme :



$$E_D = -\alpha \frac{p^2}{(4\pi\epsilon)^2 d^6} = -A_D \frac{1}{d^6}$$

$$E_D = -A_D \frac{1}{d^6}$$

Il faut noter que **cette interaction ne dépend pas de T**, et qu'elle est également en  $1/d^6$ .

Cette interaction est d'autant plus grande que la molécule B est **polarisable**.

Cette interaction est celle que l'on a entre la molécule polaire  $H_2O$  et la molécule non polaire  $Cl_2$ .

La **polarisabilité**  $\alpha$  a la même unité que (moment dipolaire/champ électrique) soit  $(C.m/V.m^{-1})$  soit  $C.m^2.V^{-1}$ .

La **polarisabilité**  $\alpha$


La **polarisabilité**  $\alpha$

On trouvera plus fréquemment dans la littérature les valeurs de « *volume de polarisabilité* »  $\alpha'$  :  $\alpha' = \alpha/4\pi\epsilon_0$ .  $\alpha'$  s'exprime en  $m^3$ .



	p / D	$\alpha' / 10^{-30} \text{ m}^3$
Ar	0	1,66
CCl <sub>4</sub>	0	10,5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0	10,4
H <sub>2</sub>	0	0,819
H <sub>2</sub> O	1,85	1,48
NH <sub>3</sub>	1,47	2,22
HCl	1,08	2,63
HBr	0,80	3,61
HI	0,42	5,45

### 3°) Interaction dipôle instantané - dipôle instantané : interaction de LONDON (1930)

	<p><b>Fritz LONDON</b>  7 mars 1900 à Breslau en Allemagne  30 mars 1954 à Durham (USA)</p>
-------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------

Mais quelle interaction s'exerce par exemple entre deux atomes de gaz rares, par exemple Ar, entités qui ne possèdent pas de moments dipolaires permanents ? De même, qu'est-ce qui est responsable de la cohésion des cristaux de diiode (molécule de diiode non polarisée) ? Ou quelle est l'interaction qui explique la température d'ébullition de O<sub>2</sub> (- 183°C) et celle du néon Ne (- 246°C) ?

Il faudra attendre le développement de la mécanique quantique et les travaux de **London** en 1930 pour qu'une troisième contribution, la plus importante et la plus générale, soit explicitée. C'est l'interaction de **London**, dont l'expression est la suivante :

$$E_L = -\frac{3}{2} \frac{E_{i1} E_{i2}}{E_{i1} + E_{i2}} \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4\pi\epsilon)^2 d^6} \qquad E_L = -A_L \frac{1}{d^6}$$

A un instant t donné, la répartition électronique dans la molécule où l'atome n'est pas symétrique : la molécule possède un **moment dipolaire instantané** (dont la valeur moyenne à l'échelle macroscopique est nulle). Ce sont ces interactions entre moments

dipolaires instantanés qui expliquent cette troisième contribution. Ce phénomène est aussi appelé “**effet de dispersion**”.

Il faut retenir que cette contribution, indépendante aussi de T, est également en  $1/d^6$ .

Cette interaction est d'autant plus grande que les molécules considérées sont polarisables.

#### 4°) Contribution totale : interaction de Van der Waals

Sous le terme d'**interactions de Van der Waals**, il y a donc trois contributions :

$$E_{\text{VdW}} = -\frac{K_K + K_D + K_L}{d^6}$$

Exemple : pour les interactions entre les molécules d'un seul constituant, de moment dipolaire  $\mu$ , de polarisabilité  $\alpha$ , d'énergie d'ionisation I, et de distance intermoléculaire d :

$$E_p(\text{attraction totale}) = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left( \frac{A_K \cdot \mu^4}{k_B T} + A_D \alpha \mu^2 + A_L \alpha^2 I \right) \left( \frac{1}{d^6} \right)$$

The diagram illustrates the components of the Van der Waals interaction energy equation. It features the equation above with callout boxes pointing to specific parts:

- énergie potentielle d'attraction**: Points to the entire equation.
- terme constant**: Points to the fraction  $\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2}$ .
- Contribution des interactions dipôle-dipôle induit**: Points to the term  $\frac{A_K \cdot \mu^4}{k_B T}$ .
- Contribution des interactions dipôle-dipôle**: Points to the term  $A_D \alpha \mu^2$ .
- Contribution des interactions dispersives**: Points to the term  $A_L \alpha^2 I$ .
- terme fonction de la distance entre les molécules**: Points to the  $\left( \frac{1}{d^6} \right)$  factor.

Leurs importances pour quelques molécules sont rapportées dans les tableaux de la page suivante. Il faut relever le **caractère général et important de l'interaction de London**.

**Tableau 1 : énergie exprimée en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; importance des différentes contributions.**

Molécules	$\mu$	Keesom ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Debye ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	London ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Total ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
<b>Ar</b>	0	0	0	8,5	8,5
<b>HCl</b>	1,03	3,3	1,0	16,8	21,1
<b>NH<sub>3</sub></b>	1,50	13,3	1,6	14,7	29,6
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,84	36,4	1,9	9,0	47,3



A ces interactions attractives variant en  $1/d^6$ , est associée une force, appelée "force de Van der Waals, qui varie en  $1/d^7$ .

Rem : force en  $1/d^7$  donc à la distance  $d_1$  : force  $\propto$  à  $1/d_1^7$

Si la distance double : à la distance  $2d_1$  :

force  $\propto$  à  $1/(2d_1)^7$  soit :

$\propto$  à  $(1/d_1^7)/2^7 = (1/d_1^7)/128$  : la force qui s'exerce entre les deux molécules est diminuée d'un facteur 128 à chaque fois que la distance double.

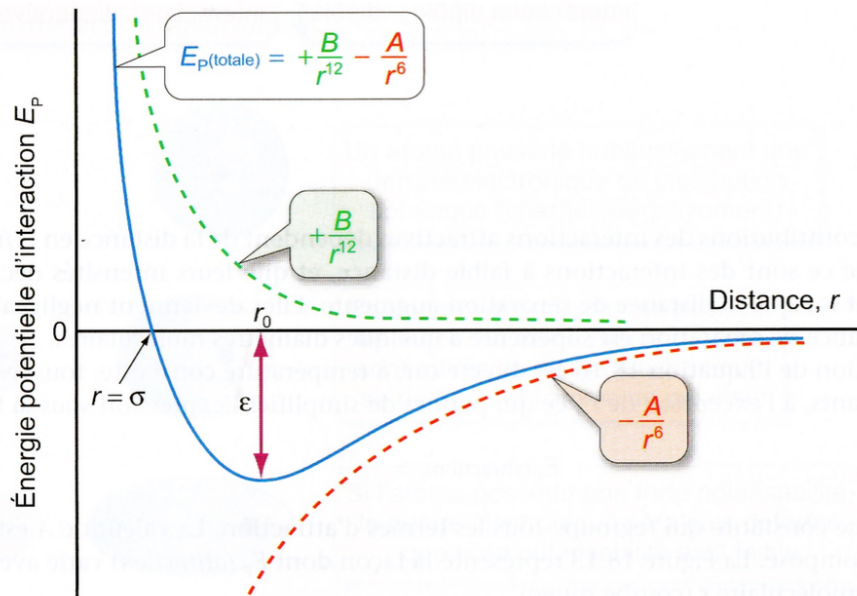
**Ces interactions sont non dirigées, et de symétrie sphérique.**

#### 4°) Nécessité d'une force répulsive

Les nuages électroniques des atomes ne peuvent pas s'interpénétrer : il faut donc, aux interactions précédentes, ajouter un terme répulsif. Ce terme répulsif est pris, suivant les modèles, et comme l'a proposé Lennard-Jones, sous la forme :  $A\cdot d^{-12}$ .

**A l'équilibre, la distance entre deux molécules est celle qui minimise l'énergie totale.**

Représentation légendée :

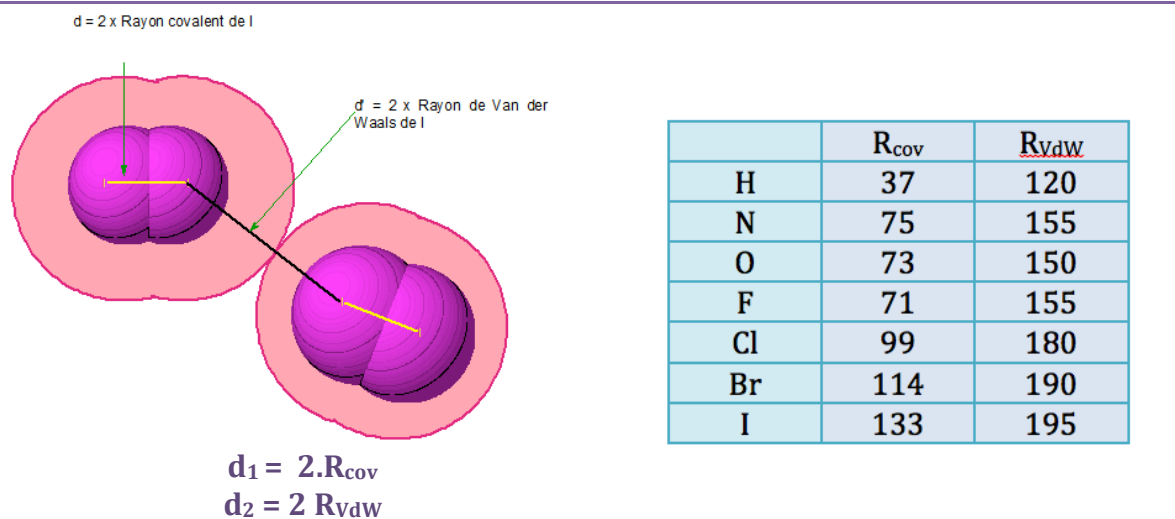


Décrite par le potentiel de Lennard-Jones, l'énergie globale d'interaction entre deux molécules (**courbe bleue**) est la somme des contributions attractives (**courbe rouge**) et répulsive (**courbe verte**).

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 :  $r_0 = 2 R_{vdw}$ .

*Exemples :*



**Tableau 2 : rayon covalent et rayon de Van der Waals de quelques atomes**

## 5°) Conséquences des forces (ou interactions) de Van der Waals

- ***Energie de cohésion dans solides moléculaires***

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  $\text{H}_2$  à  $\text{Cl}_2$  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

- ***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.**

Exemple :

**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  $\text{I}_2$  dans l'eau en petite quantité.

Remarque : pour dissoudre  $\text{I}_2$  dans l'eau , on le dissout en fait dans une solution de KI : il se forme l'ion  $\text{I}_3^-$  => interaction ion / dipôle avec l'eau forte => solubilisation importante.

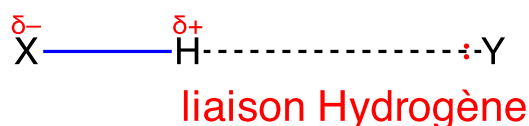
## III. La liaison hydrogène

### 1°) Définition de la liaison hydrogène

Observons les propriétés des molécules de chloroéthane et d'éthanol.

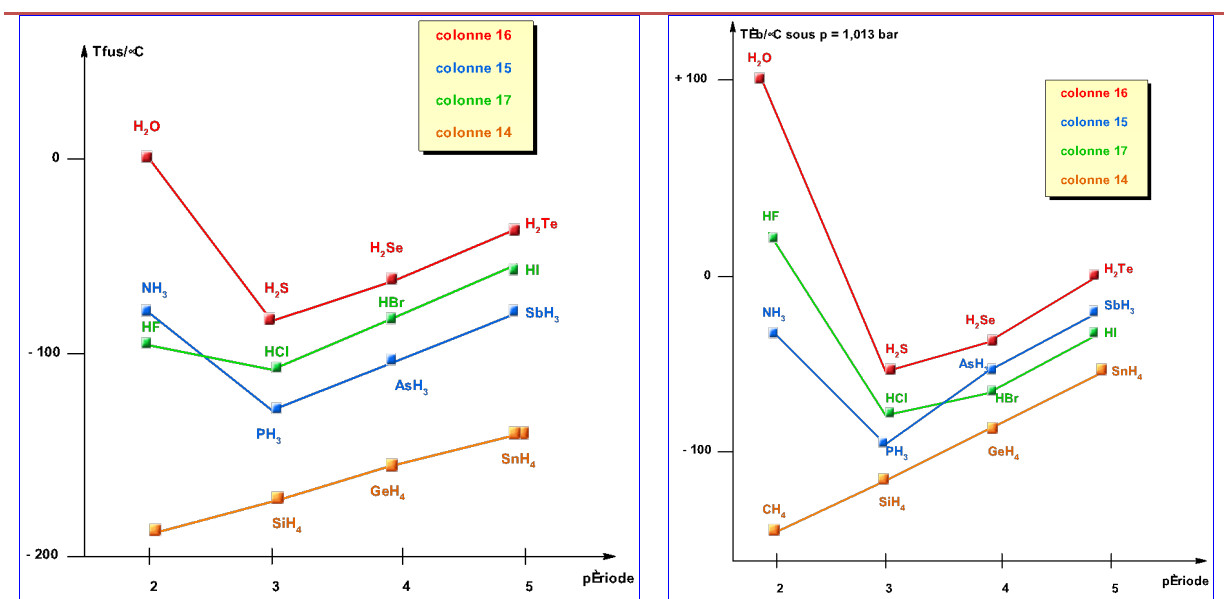
<b>CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl</b>	<b>CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH</b>
<b>M = 46 g.mol<sup>-1</sup></b>	<b>M = 46 g.mol<sup>-1</sup></b>
<b>μ = 2,06 D</b>	<b>μ = 1,71 D</b>
<b>T<sub>éb</sub> = 12°C</b>	<b>T<sub>éb</sub> = 78°C</b>

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. Et pourtant, la température d'ébullition de l'éthanol est nettement plus élevée. Pourquoi ? Il ne faut pas invoquer les interactions de Van der Waals pour justifier la plus grande cohésion entre les molécules d'éthanol, il y a une autre interaction : la **liaison hydrogène**.



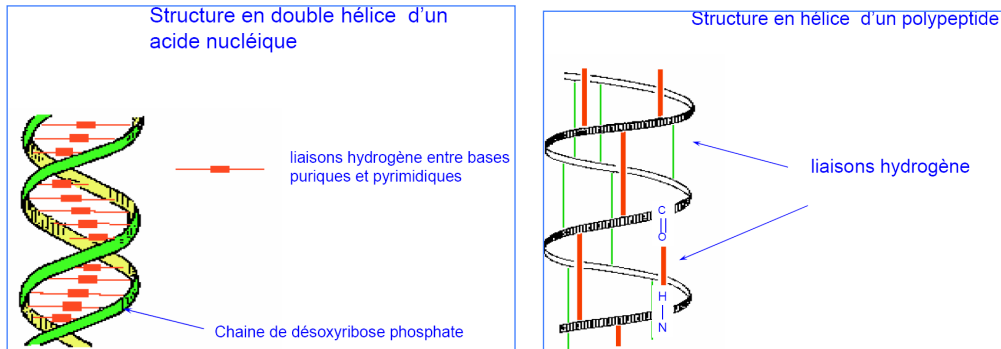
La liaison hydrogène est une interaction de nature électrostatique de type dipôle-dipôle.

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

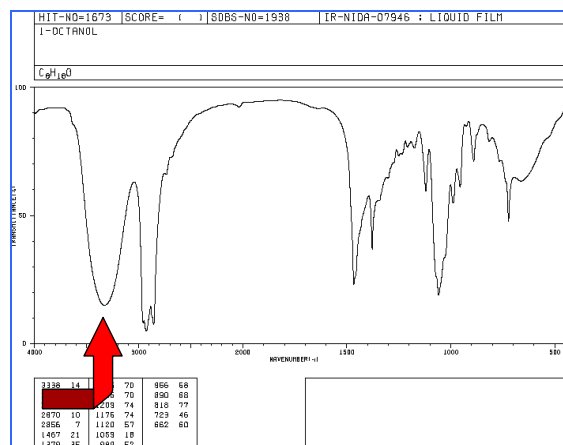


## 2°) Autres manifestations de la liaison hydrogène

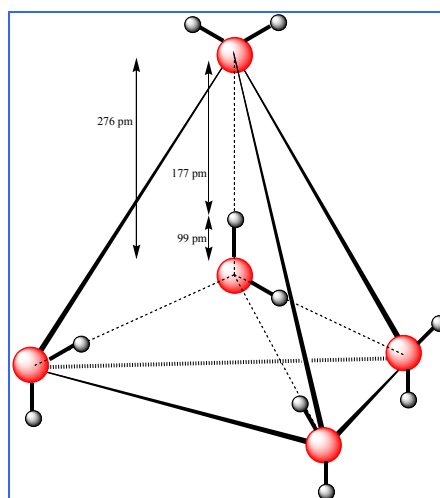
- Températures de changements d'état élevées des alcools comparées à celles des dérivés monohalogénés ou d'alcane de mêmes masses molaires.
- Structure en hélice de l'ADN et des protéines.



- Bande large en spectroscopie IR caractéristique de la liaison OH, affaiblie par liaison hydrogène intermoléculaire.



- Dans la glace, chaque atome H participe à une liaison covalente et à une liaison hydrogène :

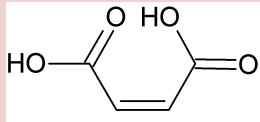
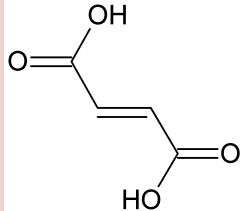
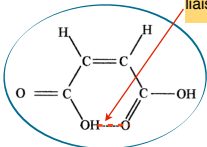
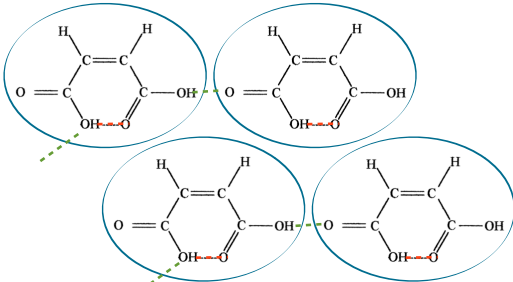

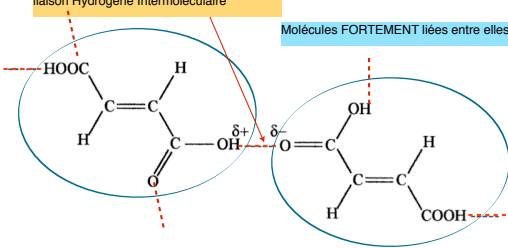
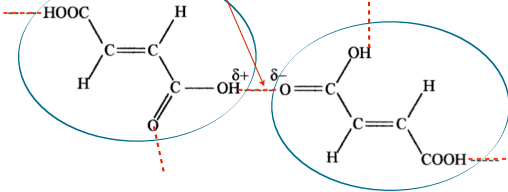


Dans l'eau, la solubilité des composés pouvant établir des liaisons hydrogène avec l'eau est beaucoup plus grande que celle des composés ne pouvant pas en établir : l'ammoniac  $\text{NH}_3$  est beaucoup plus soluble que le diiode  $\text{I}_2$  dans l'eau par exemple. (voir paragraphe précédent).

Il existe aussi des liaisons hydrogènes intramoléculaires :

Dans le cas où il existe des **liaisons hydrogène intramoléculaires**, il n'y a donc pas de liaison hydrogène intramoléculaire 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 »).

Exemple :

Acide maléïque	Acide fumarique
	
<b>Configuration Z : polaire</b>	<b>Configuration E : apolaire</b>
<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;">  <p style="font-size: small; color: red;">liaison Hydrogène Intramoléculaire</p> </div> <div style="margin-bottom: 10px;">  <p style="font-size: small; color: blue;">Molécules faiblement liées entre elles</p> </div> <div style="margin-bottom: 10px;">  <p style="font-size: small; color: green;">quelques liaison Hydrogène intermoléculaire</p> </div> </div>	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;">  <p style="font-size: small; color: red;">liaison Hydrogène Intermoléculaire</p> </div> <div style="margin-bottom: 10px;">  <p style="font-size: small; color: blue;">Molécules FORTEMENT liées entre elles</p> </div> </div>
Liaison intramoléculaire donc <i>moins de liaison intermoléculaire</i>	Plus de liaison intermoléculaire
<b>Le nombre de liaison intermoléculaire est plus important dans le cas de l'acide fumarique, cela justifie sa température de fusion plus élevée.</b>	
$T_{\text{fus}} = 130^\circ\text{C}$	$T_{\text{fus}} = 286^\circ\text{C}$



## IV. Les solvants moléculaires

### 1°) Définition

Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans provoquer de modification chimique de ces substances et sans lui-même se modifier. Les solvants permettent de mettre en œuvre une réaction entre deux réactifs, 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. Nous parlerons ci-dessous surtout des solvants utilisés au laboratoire.

Le solvant qui nous est le plus familier est bien entendu l'eau.

Nous nous limiterons dans la suite aux solvants utilisés dans les laboratoires de chimie.

### 2°) Classement des solvants

Les solvants sont généralement classés en trois catégories :

Catégorie	Exemples
<b>Polaire et Protique</b>	Eau, alcools comme l'éthanol et le méthanol, acides carboxyliques comme l'acide éthanoïque...
<b>Apolaire et Aprotique</b>	Hexane, tétrachlorure de carbone CCl <sub>4</sub> , cyclohexane, le toluène, les étheroxydes...
<b>Polaire et Aprotique</b>	La propanone, le DMSO (DiMéthylSulfoxyde), le DMF (DiMéthylFormamide), le HMPT (HexaMéthylPhosphoramide)

Un solvant **protique** ou **protogène** est un solvant dont les molécules sont potentiellement capables de céder un proton H<sup>+</sup>. Ils sont donc donneur de protons, ce sera le cas de l'eau, et des solvants possédant un groupe OH. Un solvant dont les molécules ne peuvent pas céder de proton sont dits **aprotiques**.

Un solvant **polaire** est constitué de molécules qui possèdent un moment dipolaire. Un solvant qui n'est pas polaire est **apolaire**.

Exemples de solvant :

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

### 3°) Dissolution et solvation : les grandeurs qui caractérisent un solvant.

Un solvant caractérisé par son **moment dipolaire**  $\|\vec{\mu}\|$  et par sa **constante diélectrique**, ou **permittivité relative**,  $\epsilon_r$ .

Dans le cas de l'eau, la constante diélectrique est élevée, et vaut  $\epsilon_r = 78,5$ .

$\epsilon_r$  intervient dans la force de Coulomb qui s'exerce entre deux charges  $q$  et  $q'$  distantes de  $r$  :

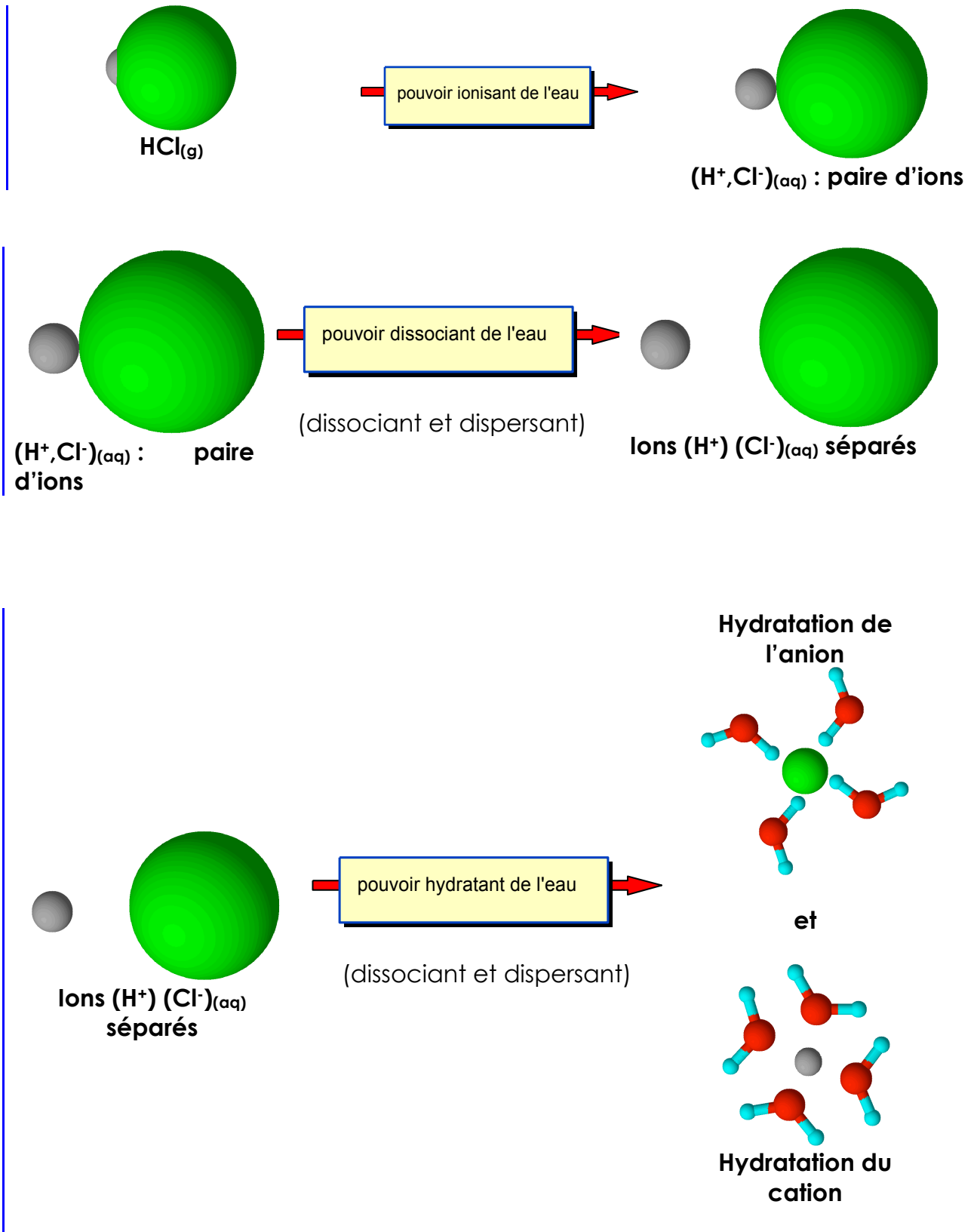
$$\text{Dans le vide : } f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q \cdot q'}{r^2} \quad \text{Dans l'eau : } f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q \cdot q'}{r^2}$$

Ainsi, cette attraction est 80 fois plus faible quand on passe du vide dans l'eau : l'eau est qualifiée de **solvant dissociant et dispersant**, car les paires d'ions sont dissociées (*les ions sont séparés*).

De la même façon, le moment dipolaire important de l'eau favorise la dispersion des

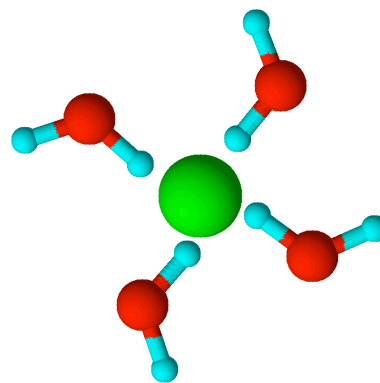
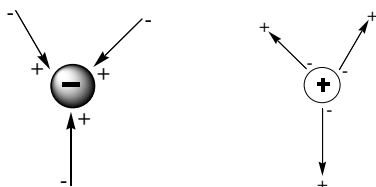
charges dans des molécules polarisables, ou déjà polarisées : l'eau est qualifiée de **solvant ionisant**.

*Résumons :*

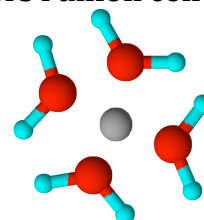


Enfin, parce qu'il existe des liaisons hydrogène, et parce que les liaisons OH sont polarisées, l'eau est aussi un solvant **hydratant**. Les dessins (ci-dessous et ci-dessus) illustrent l'hydratation des anions et des cations dans l'eau.

L'hydratation est la solvation par le solvant H<sub>2</sub>O : c'est l'association du soluté, ici des ions, et des molécules d'eau. L'association résulte dans ce cas là d'interactions électrostatiques ions-dipôles comme l'illustrent les deux schémas ci-dessous, de l'établissement de liaisons hydrogène, ou de véritables liaisons covalentes.



**Les atomes d'hydrogène ( $\delta+$ ) sont orientés vers l'anion central**



**Les atomes d'oxygène ( $\delta-$ ) sont orientés vers le cation central**

D'une façon générale, nous retiendrons que :

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

**De la même façon, 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.**

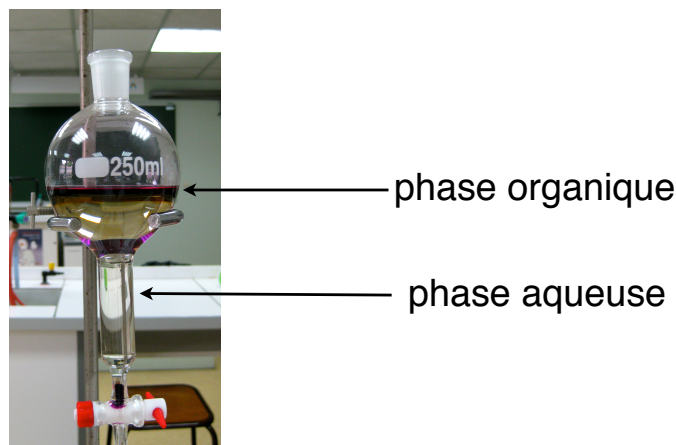
Par exemple :

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.

Alors : 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.



#### 4°) Solvant et chimie verte font-ils bon ménage ?

Voici le principe 5 de la chimie verte (parmi les 12) :

### 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. **Il s'agit alors de 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.

Par exemple, 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 CO<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub> supercritique, ou encore les liquides ioniques.



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.