

Molécules et solvants

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

Jeudi 19 janvier 2018

Cas de H_2

on peut déterminer les états quantiques de H_2 (4 corps!) au prix de certaines approximations :

- ▶ on détermine la fonction d'onde électronique dans le potentiel des deux protons, **fixes**

Cas de H_2

on peut déterminer les états quantiques de H_2 (4 corps!) au prix de certaines approximations :

- ▶ on détermine la fonction d'onde électronique dans le potentiel des deux protons, **fixes**
- ▶ on détermine ensuite la fonction d'onde des noyaux (beaucoup plus lents), « baignant » dans la fonction d'onde électronique

Cas de H_2

on peut déterminer les états quantiques de H_2 (4 corps!) au prix de certaines approximations :

- ▶ on détermine la fonction d'onde électronique dans le potentiel des deux protons, **fixes**
- ▶ on détermine ensuite la fonction d'onde des noyaux (beaucoup plus lents), « baignant » dans la fonction d'onde électronique

Cas de H_2

on peut déterminer les états quantiques de H_2 (4 corps!) au prix de certaines approximations :

- ▶ on détermine la fonction d'onde électronique dans le potentiel des deux protons, **fixes**
- ▶ on détermine ensuite la fonction d'onde des noyaux (beaucoup plus lents), « baignant » dans la fonction d'onde électronique

on obtient entre autres des états dans lesquels les deux protons sont **liés** par :

- ▶ une paire d'électrons

Cas de H₂

on peut déterminer les états quantiques de H₂ (4 corps!) au prix de certaines approximations :

- ▶ on détermine la fonction d'onde électronique dans le potentiel des deux protons, **fixes**
- ▶ on détermine ensuite la fonction d'onde des noyaux (beaucoup plus lents), « baignant » dans la fonction d'onde électronique

on obtient entre autres des états dans lesquels les deux protons sont **liés** par :

- ▶ une paire d'électrons
- ▶ de spins antiparallèles

Cas de H_2

on peut déterminer les états quantiques de H_2 (4 corps!) au prix de certaines approximations :

- ▶ on détermine la fonction d'onde électronique dans le potentiel des deux protons, **fixes**
- ▶ on détermine ensuite la fonction d'onde des noyaux (beaucoup plus lents), « baignant » dans la fonction d'onde électronique

on obtient entre autres des états dans lesquels les deux protons sont **liés** par :

- ▶ une paire d'électrons
- ▶ de spins antiparallèles
- ▶ dans la **même fonction d'onde électronique**, dont la probabilité de présence est **maximale entre les deux noyaux**

Cas de H₂

on peut déterminer les états quantiques de H₂ (4 corps!) au prix de certaines approximations :

- ▶ on détermine la fonction d'onde électronique dans le potentiel des deux protons, **fixes**
- ▶ on détermine ensuite la fonction d'onde des noyaux (beaucoup plus lents), « baignant » dans la fonction d'onde électronique

on obtient entre autres des états dans lesquels les deux protons sont **liés** par :

- ▶ une paire d'électrons
- ▶ de spins antiparallèles
- ▶ dans la **même fonction d'onde électronique**, dont la probabilité de présence est **maximale entre les deux noyaux**
- ▶ cette fonction d'onde est nommée **orbitale moléculaire** (O.M.), la paire d'électrons **doublet liant**

Molécules complexes

le traitement analytique devient très complexe :

- ▶ résolution de l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'ondes électronique

-
1. G. Lewis (1875-1946) chimiste américain
 2. R. Gillespie (1924-) chimiste anglais

Molécules complexes

le traitement analytique devient très complexe :

- ▶ résolution de l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'ondes électronique
- ▶ on retrouve toujours des noyaux ponctuels liés par des doublets liants

-
1. G. Lewis (1875-1946) chimiste américain
 2. R. Gillespie (1924-) chimiste anglais

Molécules complexes

le traitement analytique devient très complexe :

- ▶ résolution de l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'ondes électronique
- ▶ on retrouve toujours des noyaux ponctuels liés par des doublets liants

-
1. G. Lewis (1875-1946) chimiste américain
 2. R. Gillespie (1924-) chimiste anglais

Molécules complexes

le traitement analytique devient très complexe :

- ▶ résolution de l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'ondes électronique
- ▶ on retrouve toujours des noyaux ponctuels liés par des doublets liants

des règles permettent, sans calculs :

- ▶ de déterminer la répartition des doublets (liants et non-liants) sur le squelette des noyaux : théorie de Lewis¹

1. G. Lewis (1875-1946) chimiste américain

2. R. Gillespie (1924-) chimiste anglais

Molécules complexes

le traitement analytique devient très complexe :

- ▶ résolution de l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'ondes électronique
- ▶ on retrouve toujours des noyaux ponctuels liés par des doublets liants

des règles permettent, sans calculs :

- ▶ de déterminer la répartition des doublets (liants et non-liants) sur le squelette des noyaux : théorie de Lewis¹
- ▶ d'en déduire la géométrie de la molécule : théorie de Gillespie² (hors programme)

1. G. Lewis (1875-1946) chimiste américain

2. R. Gillespie (1924-) chimiste anglais

Molécules complexes

le traitement analytique devient très complexe :

- ▶ résolution de l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'ondes électronique
- ▶ on retrouve toujours des noyaux ponctuels liés par des doublets liants

des règles permettent, sans calculs :

- ▶ de déterminer la répartition des doublets (liants et non-liants) sur le squelette des noyaux : théorie de Lewis¹
- ▶ d'en déduire la géométrie de la molécule : théorie de Gillespie² (hors programme)

1. G. Lewis (1875-1946) chimiste américain

2. R. Gillespie (1924-) chimiste anglais

Molécules complexes

le traitement analytique devient très complexe :

- ▶ résolution de l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'ondes électronique
- ▶ on retrouve toujours des noyaux ponctuels liés par des doublets liants

des règles permettent, sans calculs :

- ▶ de déterminer la répartition des doublets (liants et non-liants) sur le squelette des noyaux : théorie de Lewis¹
- ▶ d'en déduire la géométrie de la molécule : théorie de Gillespie² (hors programme)

la répartition électronique renseigne sur la réactivité chimique, la géométrie sur les structures cristallines, diverses propriétés physico-chimiques (moments dipolaires, pouvoir rotatoire...), activité biologique

1. G. Lewis (1875-1946) chimiste américain

2. R. Gillespie (1924-) chimiste anglais

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
4. Interactions moléculaires
5. Solvants moléculaires

1. Modèle de Lewis

1.1 Symbole

1.2 Liaison covalente localisée

1.3 Règle de l'octet

1.4 Élaboration d'une formule de Lewis

2. Extensions de la règle de l'octet

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Modèle de Lewis

- ▶ on forme les orbitales moléculaires (O.M.) par **déformation/recouvrement** des orbitales atomiques (O.A.)

Modèle de Lewis

- ▶ on forme les orbitales moléculaires (O.M.) par **déformation/recouvrement** des orbitales atomiques (O.A.)
- ▶ on commence donc par étudier la répartition spatiale des O.A. pour les électrons de valence (ns ; np), qui formeront les liaisons chimiques

Modèle de Lewis

- ▶ on forme les orbitales moléculaires (O.M.) par **déformation/recouvrement** des orbitales atomiques (O.A.)
- ▶ on commence donc par étudier la répartition spatiale des O.A. pour les électrons de valence (ns ; np), qui formeront les liaisons chimiques

Modèle de Lewis

- ▶ on forme les orbitales moléculaires (O.M.) par **déformation/recouvrement** des orbitales atomiques (O.A.)
- ▶ on commence donc par étudier la répartition spatiale des O.A. pour les électrons de valence ($ns ; np$), qui formeront les liaisons chimiques

Modèle de Lewis

Dans le **modèle de Lewis**, un atome est représenté par le symbole de son élément, entouré de ses seuls électrons de valence, schématisés par :

- ▶ un point • pour un électron seul dans son O.A.,
- ▶ un doublet – pour une paire d'électrons antiparallèles (de spin antiparallèles) dans une O.A. pleine.

Modèle de Lewis

- ▶ on forme les orbitales moléculaires (O.M.) par **déformation/recouvrement** des orbitales atomiques (O.A.)
- ▶ on commence donc par étudier la répartition spatiale des O.A. pour les électrons de valence ($ns ; np$), qui formeront les liaisons chimiques

Modèle de Lewis

Dans le **modèle de Lewis**, un atome est représenté par le symbole de son élément, entouré de ses seuls électrons de valence, schématisés par :

- ▶ un point • pour un électron seul dans son O.A.,
- ▶ un doublet — pour une paire d'électrons antiparallèles (de spin antiparallèles) dans une O.A. pleine.

- ▶ H^\bullet : $1s$
- ▶ C : $[He]2s^2 2p^2$: 1 doublet et deux célibataires

1. Modèle de Lewis

1.1 Symbole

1.2 Liaison covalente localisée

1.3 Règle de l'octet

1.4 Élaboration d'une formule de Lewis

2. Extensions de la règle de l'octet

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Liaison covalente localisée

Définition (Liaison covalente localisée)

Les électrons de valence d'un édifice polyatomique se répartissent dans des **orbitales moléculaires O.M.**. Chacune peut accueillir jusqu'à deux électrons antiparallèles pour former un **doublet** qui est :

liant si l'O.M. et les électrons sont localisés entre deux noyaux,

non liant si l'O.M. et les électrons sont localisés sur un seul noyau.

Une **liaison covalente localisée** est réalisée par la mise en commun de deux électrons de deux atomes ou ions pour former un doublet liant.

Plusieurs doublets liants entre deux noyaux réalisent une **liaison multiple localisée**.

Exemples

- ▶ on peut former une O.M. liante de H_2 en « sommant » les deux 1s de deux H

Exemples

- ▶ on peut former une O.M. liante de H_2 en « sommant » les deux 1s de deux H
- ▶ on peut former une O.M. antiliante de H_2 en « soustrayant » les deux 1s de deux H (non peuplée dans H_2)

Exemples

- ▶ on peut former une O.M. liante de H_2 en « sommant » les deux 1s de deux H
- ▶ on peut former une O.M. antiliante de H_2 en « soustrayant » les deux 1s de deux H (non peuplée dans H_2)
- ▶ Cl_2 : 6 doublets non-liants

Exemples

- ▶ on peut former une O.M. liante de H_2 en « sommant » les deux 1s de deux H
- ▶ on peut former une O.M. antiliante de H_2 en « soustrayant » les deux 1s de deux H (non peuplée dans H_2)
- ▶ Cl_2 : 6 doublets non-liants
- ▶ O_2 : 4 doublets non-liants

1. Modèle de Lewis

1.1 Symbole

1.2 Liaison covalente localisée

1.3 Règle de l'octet

1.4 Élaboration d'une formule de Lewis

2. Extensions de la règle de l'octet

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Règle de l'octet

- ▶ on répartit les électrons **de valence** dans des O.M. liantes ou non liantes

Règle de l'octet

- ▶ on répartit les électrons **de valence** dans des O.M. liantes ou non liantes
- ▶ la structure sera d'autant plus stable que la configuration électronique autour de chaque noyau est proche de celle du gaz noble le plus proche (très peu réactif *ie* très stable)

Règle de l'octet

Règle de l'octet

Lors de la formation des édifices chimiques, les atomes tendent à acquérir la configuration du gaz noble le plus proche :

- ▶ par perte/gain d'électrons,
- ▶ en formant un ou plusieurs doublets, liants ou non liants.

Pour les éléments des périodes **II** et **III**, cette configuration correspond à être entouré de quatre doublets, soit un octet.

Exemples :

- ▶ Cl_2 , N_2 , O_2

Règle de l'octet

Règle de l'octet

Lors de la formation des édifices chimiques, les atomes tendent à acquérir la configuration du gaz noble le plus proche :

- ▶ par perte/gain d'électrons,
- ▶ en formant un ou plusieurs doublets, liants ou non liants.

Pour les éléments des périodes **II** et **III**, cette configuration correspond à être entouré de quatre doublets, soit un octet.

Exemples :

- ▶ Cl_2 , N_2 , O_2
- ▶ règle du **duet** pour H_2

Valence d'un élément

la règle de l'octet permet de prédire le nombre de liaisons que formera un atome

Valence d'un élément

la règle de l'octet permet de prédire le nombre de liaisons que formera un atome

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

Valence d'un élément

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

1^{re} période: $n = 1$ H $x = 1$ (H_2)

Valence d'un élément

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

1^{re} période: $n = 1$ H $x = 1$ (H_2)

2^e période: $n = 2$ $x = 8 - N_v$ avec N_v le nombre d'électrons de valence :

Valence d'un élément

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

1^{re} période: $n = 1$ H $x = 1$ (H_2)

2^e période: $n = 2$ $x = 8 - N_v$ avec N_v le nombre d'électrons de valence :

▶ C : $x = 4$ tétravalent (CH_4)

Valence d'un élément

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

1^{re} période: $n = 1$ H $x = 1$ (H_2)

2^e période: $n = 2$ $x = 8 - N_v$ avec N_v le nombre d'électrons de valence :

- ▶ C : $x = 4$ tétravalent (CH_4)
- ▶ N : $x = 3$ trivalent (NH_3 , N_2)

Valence d'un élément

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

1^{re} période: $n = 1$ H $x = 1$ (H_2)

2^e période: $n = 2$ $x = 8 - N_v$ avec N_v le nombre d'électrons de valence :

- ▶ C : $x = 4$ tétravalent (CH_4)
- ▶ N : $x = 3$ trivalent (NH_3 , N_2)
- ▶ O : $x = 2$ divalent (O_2 , H_2O)

Valence d'un élément

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

1^{re} période: $n = 1$ H $x = 1$ (H_2)

2^e période: $n = 2$ $x = 8 - N_v$ avec N_v le nombre d'électrons de valence :

- ▶ C : $x = 4$ tétravalent (CH_4)
- ▶ N : $x = 3$ trivalent (NH_3 , N_2)
- ▶ O : $x = 2$ divalent (O_2 , H_2O)
- ▶ F : $x = 1$ monovalent (FH , F_2)

Charge formelle

lors de la formation des liaisons, un noyau pourra voir la densité d'électrons qui l'entoure diminuer ou augmenter

Charge formelle

lors de la formation des liaisons, un noyau pourra voir la densité d'électrons qui l'entoure diminuer ou augmenter

Définition (Charge formelle)

On associe à chaque noyau X_i d'un édifice chimique un **nombre de charge formelle** N_{fi} égal à $N_{fi} = N_{vi} - N_{ei}$ avec :

- ▶ N_{vi} le nombre d'électrons de valence de l'élément X_i ,
- ▶ N_{ei} le nombre d'électrons de valence attribués à X_i dans l'édifice. Pour le déterminer :
 - ▶ un doublet liant (partagé avec l'autre noyau de la liaison) y contribue pour 1,
 - ▶ un doublet non liant (localisé sur X_i) y contribue pour 2,
 - ▶ un électron célibataire y contribue pour 1.

La somme $\sum_i N_{fi}$ des nombres de charges formelle multipliée par e est égale à la charge totale q de l'édifice chimique :

$$e\sum_i n_{fi} = q.$$

Charge formelle

Définition (Charge formelle)

On associe à chaque noyau X_i d'un édifice chimique un **nombre de charge formelle** N_{fi} égal à $N_{fi} = N_{vi} - N_{ei}$ avec :

- ▶ N_{vi} le nombre d'électrons de valence de l'élément X_i ,
- ▶ N_{ei} le nombre d'électrons de valence attribués à X_i dans l'édifice. Pour le déterminer :
 - ▶ un doublet liant (partagé avec l'autre noyau de la liaison) y contribue pour 1,
 - ▶ un doublet non liant (localisé sur X_i) y contribue pour 2,
 - ▶ un électron célibataire y contribue pour 1.

La somme $\sum_i N_{fi}$ des nombres de charges formelle multipliée par e est égale à la charge totale q de l'édifice chimique :

$$e \sum_i n_{fi} = q.$$

exemple : dans NO_2^+ la charge + est localisée sur le noyau N

1. Modèle de Lewis

1.1 Symbole

1.2 Liaison covalente localisée

1.3 Règle de l'octet

1.4 Élaboration d'une formule de Lewis

2. Extensions de la règle de l'octet

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Principe

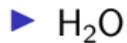
pour une molécule dont on connaît le squelette :

- ▶ on dénombre les électrons de valence
- ▶ on place un doublet entre chaque noyau
- ▶ on place les doublets restant en non liants : d'abord sur les extrémités puis sur les autres noyaux pour atteindre l'octet
- ▶ on transforme éventuellement des non liants en liants pour atteindre l'octet en formant des liaisons multiples
- ▶ si plusieurs structures sont possibles, on choisit celle minimisant les charges formelles et chargeant négativement (resp. positivement) les noyaux les plus (resp. les moins) électronégatifs

Exemples

▶ CO₂

Exemples



Exemples

- ▶ CO_2
- ▶ H_2O
- ▶ HNO_3

Exemples

- ▶ CO_2
- ▶ H_2O
- ▶ HNO_3
- ▶ NO_2^+

Lacunes électroniques et liaison de coordination

Définition (Lacune électronique et liaison de coordination)

Soit X un noyau dans un édifice chimique. À chaque doublet manquant dans l'environnement de X pour atteindre la structure du gaz noble le plus proche est associé une **lacune électronique** représentée par \square autour de X .

Un édifice chimique comportant des lacunes formera des **liaisons de coordination** ou **liaison dative** en captant un doublet non liant d'un autre édifice.

Lacunes électroniques et liaison de coordination

Définition (Lacune électronique et liaison de coordination)

Soit X un noyau dans un édifice chimique. À chaque doublet manquant dans l'environnement de X pour atteindre la structure du gaz noble le plus proche est associé une **lacune électronique** représentée par \square autour de X .

Un édifice chimique comportant des lacunes formera des **liaisons de coordination** ou **liaison dative** en captant un doublet non liant d'un autre édifice.

- ▶ BeH_2
- ▶ AlH_3

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
4. Interactions moléculaires
5. Solvants moléculaires

1. Modèle de Lewis

2. Extensions de la règle de l'octet

2.1 Composés hypervalents

2.2 Paramètres physiques d'une liaison chimique

2.3 Liaison covalente délocalisée : mésomérie

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

dès la 3^e période, des composés peuvent être **hypervalents** ie être entourés de plus de 4 doublets :

- ▶ **période** ≥ 3 les **orbitales *d*** sont accessibles et seront peuplées si cela permet de limiter les charges formelles :
Exemples : SO_2 , PCl_5 , SF_6 , KrF_2
- ▶ **métaux de transition** liaisons datives en acceptant des doublets non-liants dans leur lacunes pour obtenir la structure du gaz noble le plus proche : règle des **18** électrons :
 Fe^{2+} donnera $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en recevant 6 doublets de $6\text{H}_2\text{O}$

1. Modèle de Lewis

2. Extensions de la règle de l'octet

2.1 Composés hypervalents

2.2 Paramètres physiques d'une liaison chimique

2.3 Liaison covalente délocalisée : mésomérie

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Paramètres physiques d'une liaison chimique

dans le modèle de Lewis, toutes les liaisons sont équivalentes ; elles diffèrent cependant par des paramètres **physiques** :

Paramètres physiques d'une liaison chimique

dans le modèle de Lewis, toutes les liaisons sont équivalentes ; elles diffèrent cependant par des paramètres **physiques** :

Définition (Longueur)

La longueur d_{X-Y} d'une liaison $X - Y$ est la distance entre les noyaux des éléments X et Y dans l'édifice chimique stable.

- ▶ de l'ordre de $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$

Paramètres physiques d'une liaison chimique

Définition (Longueur)

La longueur d_{X-Y} d'une liaison $X - Y$ est la distance entre les noyaux des éléments X et Y dans l'édifice chimique stable.

- ▶ de l'ordre de $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$
- ▶ diminue avec la **multiplicité** de la liaison (à éléments donnés) car la charge électronique attractive augmente :



Paramètres physiques d'une liaison chimique

Définition (Longueur)

La longueur d_{X-Y} d'une liaison $X - Y$ est la distance entre les noyaux des éléments X et Y dans l'édifice chimique stable.

- ▶ de l'ordre de $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$
- ▶ diminue avec la **multiplicité** de la liaison (à éléments donnés) car la charge électronique attractive augmente :

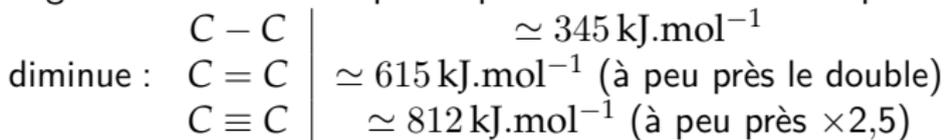


Paramètres physiques d'une liaison chimique

Définition (Énergie de liaison)

L'énergie d'une liaison est l'énergie à apporter (dans le référentiel du centre de masse) pour réaliser $X - Y = X^\bullet + Y^\bullet$ sans variation d'énergie cinétique.

- ▶ de l'ordre de $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,
- ▶ augmente avec la multiplicité pour les mêmes raisons que la longueur

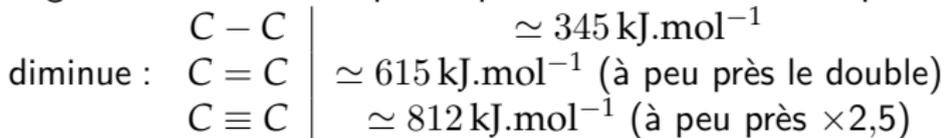


Paramètres physiques d'une liaison chimique

Définition (Énergie de liaison)

L'énergie d'une liaison est l'énergie à apporter (dans le référentiel du centre de masse) pour réaliser $X - Y = X^\bullet + Y^\bullet$ sans variation d'énergie cinétique.

- ▶ de l'ordre de $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,
- ▶ augmente avec la multiplicité pour les mêmes raisons que la longueur

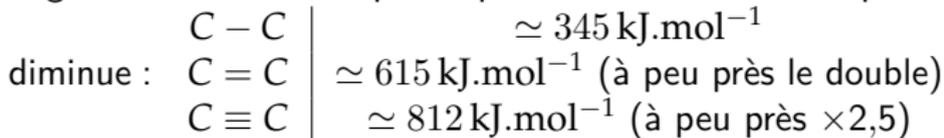


Paramètres physiques d'une liaison chimique

Définition (Énergie de liaison)

L'énergie d'une liaison est l'énergie à apporter (dans le référentiel du centre de masse) pour réaliser $X - Y = X^\bullet + Y^\bullet$ sans variation d'énergie cinétique.

- ▶ de l'ordre de $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,
- ▶ augmente avec la multiplicité pour les mêmes raisons que la longueur



Paramètres physiques d'une liaison chimique

le barycentre des charges du doublet se rapprochera du noyau le plus électro-négatif :

Paramètres physiques d'une liaison chimique

Définition (Moment dipolaire)

Le **moment dipolaire** d'une liaison caractérise la **dissymétrie** de la répartition des charges. En notant q la somme des charges positives, G_+ leur barycentre et G_- celui des charges négatives, on définit le **moment dipolaire** :

$$\vec{p} = q \overrightarrow{G_- G_+}.$$

On peut aussi exprimer le moment dipolaire d'une liaison chimique simple $X - Y$ (pour $\chi(X) > \chi(Y)$) de longueur d_{X-Y} selon $\vec{p} = \delta e d_{X-Y} \vec{e}_{X \rightarrow Y}$. Dans cette formule, δ est le **pourcentage ionique**³ ($0 \leq \delta \leq 1$)

- ▶ $\delta = 0$ correspond à une liaison covalente pure dans laquelle $\vec{p} = \vec{0}$,
- ▶ $\delta = 1$ correspond à une liaison **ionique** pure entre le cation Y^+ et l'anion X^- .

3. bien qu'il soit compris entre 0 et 1 et non 0 et 100%

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
 - 2.1 Composés hypervalents
 - 2.2 Paramètres physiques d'une liaison chimique
 - 2.3 Liaison covalente délocalisée : mésomérie
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
4. Interactions moléculaires
5. Solvants moléculaires

Liaison covalente délocalisée : mésomérie

on peut former des fonctions d'ondes électroniques par recouvrement de plus de deux orbitales atomiques ; elles sont alors **délocalisées**

Liaison covalente délocalisée : mésomérie

on peut former des fonctions d'ondes électroniques par recouvrement de plus de deux orbitales atomiques ; elles sont alors **délocalisées**

Définition (Mésomérie)

Quand il existe plusieurs formules de Lewis dont aucune n'est individuellement satisfaisante, il y a **mésomérie** ou **résonance** entre les différentes formules et la liaison est **délocalisée sur plusieurs noyaux**. La véritable structure est alors plus stable que chacune des formules de Lewis.

Liaison covalente délocalisée : mésomérie

on peut former des fonctions d'ondes électroniques par recouvrement de plus de deux orbitales atomiques ; elles sont alors **délocalisées**

Définition (Mésomérie)

Quand il existe plusieurs formules de Lewis dont aucune n'est individuellement satisfaisante, il y a **mésomérie** ou **résonance** entre les différentes formules et la liaison est **délocalisée sur plusieurs noyaux**. La véritable structure est alors plus stable que chacune des formules de Lewis.

- ▶ plus stable signifie que l'énergie de liaison est supérieure dans la véritable structure que dans chacune des formes mésomères

Liaison covalente délocalisée : mésomérie

on peut former des fonctions d'ondes électroniques par recouvrement de plus de deux orbitales atomiques ; elles sont alors **délocalisées**

Définition (Mésomérie)

Quand il existe plusieurs formules de Lewis dont aucune n'est individuellement satisfaisante, il y a **mésomérie** ou **résonance** entre les différentes formules et la liaison est **délocalisée sur plusieurs noyaux**. La véritable structure est alors plus stable que chacune des formules de Lewis.

- ▶ plus stable signifie que l'énergie de liaison est supérieure dans la véritable structure que dans chacune des formes mésomères
- ▶ les formes de Lewis sont dites **formes limites** ou **mésomères**

Liaison covalente délocalisée : mésomérie

on peut former des fonctions d'ondes électroniques par recouvrement de plus de deux orbitales atomiques ; elles sont alors **délocalisées**

Définition (Mésomérie)

Quand il existe plusieurs formules de Lewis dont aucune n'est individuellement satisfaisante, il y a **mésomérie** ou **résonance** entre les différentes formules et la liaison est **délocalisée sur plusieurs noyaux**. La véritable structure est alors plus stable que chacune des formules de Lewis.

- ▶ plus stable signifie que l'énergie de liaison est supérieure dans la véritable structure que dans chacune des formes mésomères
- ▶ les formes de Lewis sont dites **formes limites** ou **mésomères**
- ▶ la fonction d'onde délocalisée est une **superposition** des *OM* schématisées par les formes limites

Liaison covalente délocalisée : mésomérie

on peut former des fonctions d'ondes électroniques par recouvrement de plus de deux orbitales atomiques ; elles sont alors **délocalisées**

Définition (Mésomérie)

Quand il existe plusieurs formules de Lewis dont aucune n'est individuellement satisfaisante, il y a **mésomérie** ou **résonance** entre les différentes formules et la liaison est **délocalisée sur plusieurs noyaux**. La véritable structure est alors plus stable que chacune des formules de Lewis.

- ▶ plus stable signifie que l'énergie de liaison est supérieure dans la véritable structure que dans chacune des formes mésomères
- ▶ les formes de Lewis sont dites **formes limites** ou **mésomères**
- ▶ la fonction d'onde délocalisée est une **superposition** des *OM* schématisées par les formes limites
- ▶ exemple fondamental du benzène C_6H_6 (benzène) formes mésomères de Kekulé⁴

Liaison covalente délocalisée : mésomérie

on peut former des fonctions d'ondes électroniques par recouvrement de plus de deux orbitales atomiques ; elles sont alors **délocalisées**

Définition (Mésomérie)

Quand il existe plusieurs formules de Lewis dont aucune n'est individuellement satisfaisante, il y a **mésomérie** ou **résonance** entre les différentes formules et la liaison est **délocalisée sur plusieurs noyaux**. La véritable structure est alors plus stable que chacune des formules de Lewis.

- ▶ plus stable signifie que l'énergie de liaison est supérieure dans la véritable structure que dans chacune des formes mésomères
- ▶ les formes de Lewis sont dites **formes limites** ou **mésomères**
- ▶ la fonction d'onde délocalisée est une **superposition** des *OM* schématisées par les formes limites
- ▶ exemple fondamental du benzène C_6H_6 (benzène) formes mésomères de Kekulé⁴
- ▶ autres exemples : O_3 , NO_3^-

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
4. Interactions moléculaires
5. Solvants moléculaires

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
 - 3.1 Principe
 - 3.2 Structures
4. Interactions moléculaires
5. Solvants moléculaires

Principe

la structure de Lewis permet de déterminer la géométrie selon la théorie VSEPR « Répulsion des paires électroniques de la couche de valence »

Principe

la structure de Lewis permet de déterminer la géométrie selon la théorie VSEPR « Répulsion des paires électroniques de la couche de valence »

Méthode VSEPR

La répartition spatiales des noyaux autour d'un noyau X central s'effectue en considérant que les doublets (liants ou non liants) et les électrons célibataires, se répartissent de manière à minimiser leur répulsion électrostatique mutuelle.

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
 - 3.1 Principe
 - 3.2 Structures
4. Interactions moléculaires
5. Solvants moléculaires

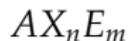
le noyau central A est lié à

- ▶ n autres noyaux par des liaisons
- ▶ entouré de m doublets non-liants : ils contribuent à la géométrie

le noyau central A est lié à

- ▶ n autres noyaux par des liaisons
- ▶ entouré de m doublets non-liants : ils contribuent à la géométrie

on le note



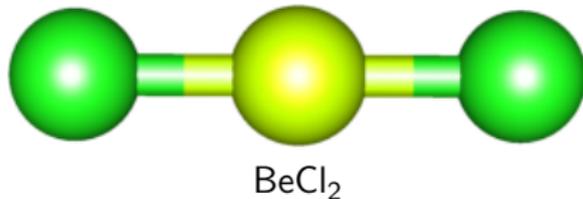
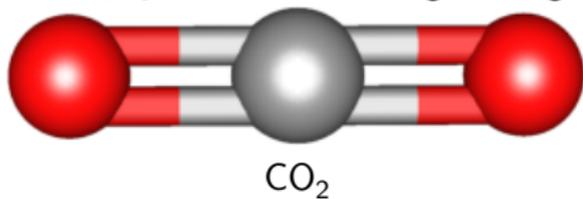
Structure générale

Structure générale

En 1^{re} approximation, les $n + m$ entités (doublets et électrons célibataires) se repoussent de manière équivalente, les doublets ou électrons occupent les sommets d'un polyèdre régulier inscrit dans une sphère de centre A .

$$n + m = 2$$

AX_2E_0 : molécule rectiligne ; angle 180°



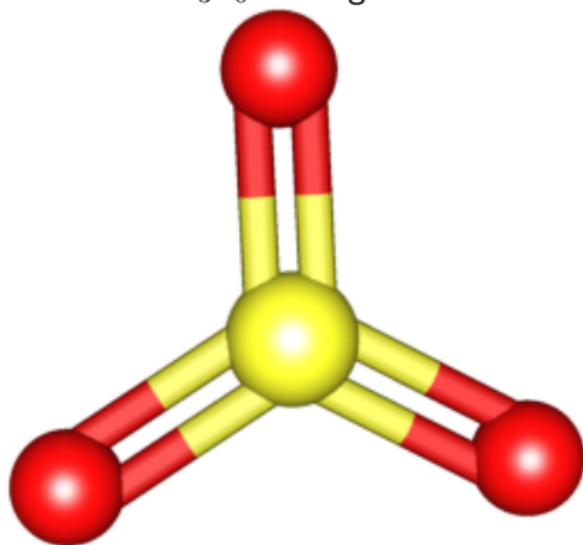
$$n + m = 3$$

molécule plane ; basée sur un **triangle équilatéral** mais plusieurs géométries selon m et n :

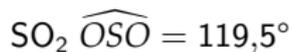
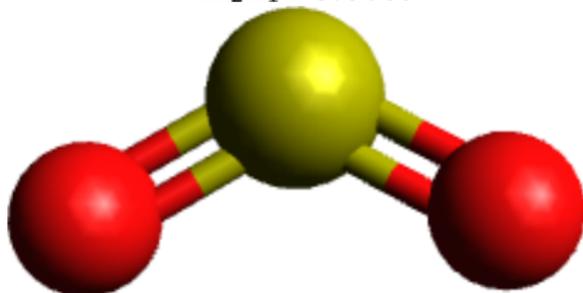
$$n + m = 3$$

molécule plane; basée sur un triangle équilatéral mais plusieurs géométries selon m et n :

AX_3E_0 : triangulaire



AX_2E_1 : coudée

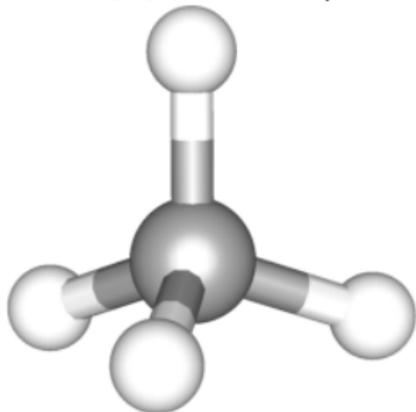


$$n + m = 4$$

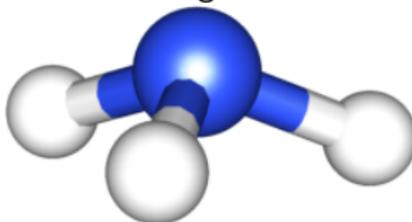
molécule basée sur un **tétraèdre** :

$$n + m = 4$$

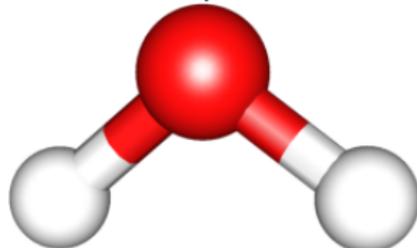
molécule basée sur un **tétraèdre** :
 AX_4E_0 : tétraédrique



AX_3E_1 : pyramidal à base
triangulaire

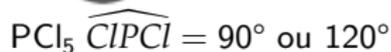
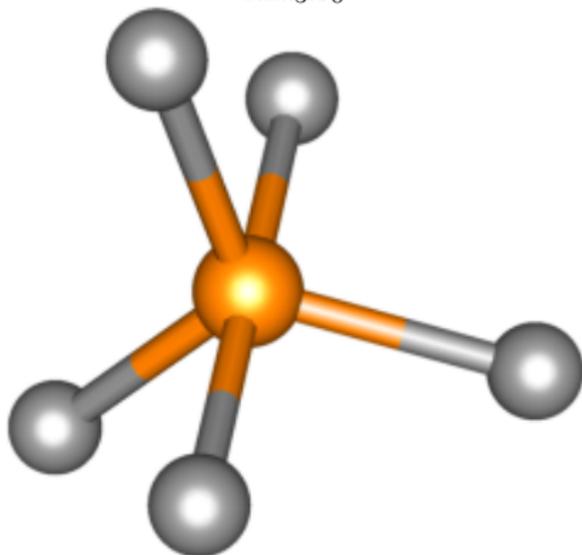


AX_2E_2 : plan coudé



$$n + m = 5$$

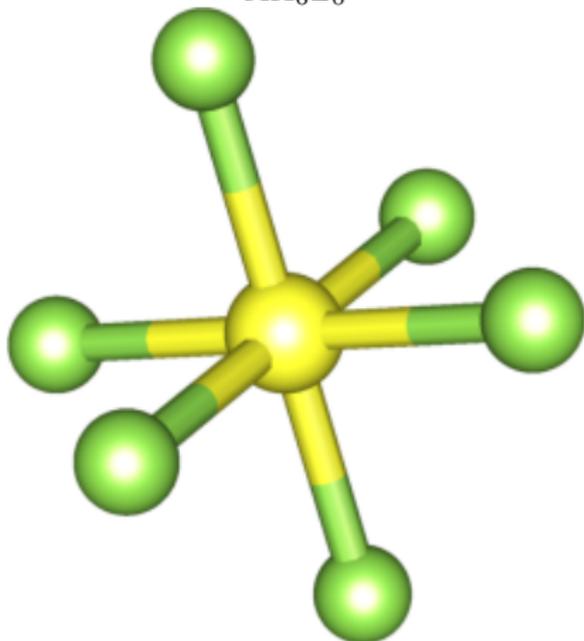
molécule basée sur une **bipyramide à base triangulaire**
 AX_5E_0



on peut également avoir AX_4E_1 (SF_4)...

$$n + m = 6$$

molécule basée sur un octaèdre
 AX_6E_0



$$SF_6 \quad \widehat{FSF} = 90^\circ$$

on peut également avoir AX_5E_1
(BrF_5)...

Angles de liaison

des doublets liant, non-liant ou un électron célibataire ne se repoussent pas de la même manière : les angles peuvent donc différer de ceux du polyèdre régulier :

- ▶ un doublet non-liant **repousse davantage** qu'un liant

	angle	au lieu de
AX_2E_1	SO_2 :	120°
AX_3E_1	NH_3 :	$109,5^\circ$
AX_2E_2	H_2O :	$109,5^\circ$

Angles de liaison

des doublets liant, non-liant ou un électron célibataire ne se repoussent pas de la même manière : les angles peuvent donc différer de ceux du polyèdre régulier :

- ▶ un doublet non-liant **repousse davantage** qu'un liant

	angle	au lieu de
AX_2E_1	SO_2 : $119,5^\circ$	120°
AX_3E_1	NH_3 :	$109,5^\circ$
AX_2E_2	H_2O :	$109,5^\circ$

Angles de liaison

- ▶ un doublet non-liant **repousse davantage** qu'un liant

	angle	au lieu de
AX_2E_1	SO_2 : $119,5^\circ$	120°
AX_3E_1	NH_3 : $107,8^\circ$	$109,5^\circ$
AX_2E_2	H_2O :	$109,5^\circ$

Angles de liaison

- ▶ un doublet non-liant **repousse davantage** qu'un liant

	angle	au lieu de
AX_2E_1	SO_2 : $119,5^\circ$	120°
AX_3E_1	NH_3 : $107,8^\circ$	$109,5^\circ$
AX_2E_2	H_2O : $104,5^\circ$	$109,5^\circ$

Angles de liaison

- ▶ un doublet non-liant **repousse davantage** qu'un liant

	angle	au lieu de
AX_2E_1	SO_2 : $119,5^\circ$	120°
AX_3E_1	NH_3 : $107,8^\circ$	$109,5^\circ$
AX_2E_2	H_2O : $104,5^\circ$	$109,5^\circ$

- ▶ un électron célibataire **repousse moins** qu'un doublet liant :
 $120^\circ \leq \widehat{ONO} = 132^\circ \leq 180^\circ$ dans NO_2

Angles de liaison

- ▶ un doublet non-liant **repousse davantage** qu'un liant

	angle	au lieu de
AX_2E_1	SO_2 : $119,5^\circ$	120°
AX_3E_1	NH_3 : $107,8^\circ$	$109,5^\circ$
AX_2E_2	H_2O : $104,5^\circ$	$109,5^\circ$

- ▶ un électron célibataire **repousse moins** qu'un doublet liant :
 $120^\circ \leq \widehat{ONO} = 132^\circ \leq 180^\circ$ dans NO_2
- ▶ une liaison multiple **repousse davantage** qu'une liaison simple :
 $\widehat{CoCl_2} \leq 112^\circ \leq 120^\circ$

Angles de liaison

- ▶ un doublet non-liant **repousse davantage** qu'un liant

	angle	au lieu de
AX_2E_1	SO_2 : $119,5^\circ$	120°
AX_3E_1	NH_3 : $107,8^\circ$	$109,5^\circ$
AX_2E_2	H_2O : $104,5^\circ$	$109,5^\circ$

- ▶ un électron célibataire **repousse moins** qu'un doublet liant :
 $120^\circ \leq \widehat{ONO} = 132^\circ \leq 180^\circ$ dans NO_2

- ▶ une liaison multiple **repousse davantage** qu'une liaison simple :
 $\widehat{CoCl_2} \leq 112^\circ \leq 120^\circ$

- ▶ plus A est électronégatif, plus $A - X$ sera répulsif : pour AX_4 structure pyramidale avec $109,5^\circ$

	PX_3	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
χ		4,0	3,2	3,0	2,7
angle		$97,8^\circ$	$100,3^\circ$	$101,5^\circ$	102°

Influence d'une mésomérie

la géométrie tient compte de **toutes** les formes mésomères et peut donc être plus régulière que chacune d'entre elles :

- ▶ NO_3^- est un triangle équilatéral
- ▶ les deux liaisons de O_3 ont même longueur
- ▶ dans C_6H_6 toutes les liaisons C–C ont même longueur

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
4. Interactions moléculaires
5. Solvants moléculaires

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
- 4. Interactions moléculaires**
 - 4.1 Moments dipolaires moléculaires**
 - 4.2 Interaction entre molécules
 - 4.3 Liaison hydrogène
 - 4.4 Température de changement d'état
5. Solvants moléculaires

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

 : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **trop symétrique**

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

☠ : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **trop symétrique**

- ▶ on utilise le debye D : $1 \text{ D} = 3,335\,64 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \simeq e \times 1 \text{ \AA}/3$

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

☠ : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **trop symétrique**

- ▶ on utilise le debye D : $1 \text{ D} = 3,335\,64 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \simeq e \times 1 \text{ \AA}/3$
- ▶ $p(\text{CH}_4) = 0$ bien que $\chi(\text{H}) \neq \chi(\text{C})$ car le tétraèdre est régulier

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

☠ : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **trop symétrique**

- ▶ on utilise le debye D : $1 \text{ D} = 3,335\,64 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \simeq e \times 1 \text{ \AA}/3$
- ▶ $p(\text{CH}_4) = 0$ bien que $\chi(\text{H}) \neq \chi(\text{C})$ car le tétraèdre est régulier

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

☠ : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **trop symétrique**

- ▶ on utilise le debye D : $1 \text{ D} = 3,335\,64 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \simeq e \times 1 \text{ \AA} / 3$
- ▶ $p(\text{CH}_4) = 0$ bien que $\chi(\text{H}) \neq \chi(\text{C})$ car le tétraèdre est régulier
- ▶ $p(\text{H}_2\text{O}) =$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

☠ : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **trop symétrique**

- ▶ on utilise le debye D : $1 \text{ D} = 3,335\,64 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \simeq e \times 1 \text{ \AA} / 3$
- ▶ $p(\text{CH}_4) = 0$ bien que $\chi(\text{H}) \neq \chi(\text{C})$ car le tétraèdre est régulier
- ▶ $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

 : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **trop symétrique**

- ▶ on utilise le debye D : $1 \text{ D} = 3,335\,64 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \simeq e \times 1 \text{ \AA} / 3$
- ▶ $p(\text{CH}_4) = 0$ bien que $\chi(\text{H}) \neq \chi(\text{C})$ car le tétraèdre est régulier
- ▶ $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire
- ▶ $p(\text{NH}_3) =$ car $\chi(\text{N}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas plane

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

☠ : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **trop symétrique**

- ▶ on utilise le debye D : $1 \text{ D} = 3,335\ 64 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \simeq e \times 1 \text{ \AA} / 3$
- ▶ $p(\text{CH}_4) = 0$ bien que $\chi(\text{H}) \neq \chi(\text{C})$ car le tétraèdre est régulier
- ▶ $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire
- ▶ $p(\text{NH}_3) = 1,47 \text{ D}$ car $\chi(\text{N}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas plane

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

☠ : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **trop symétrique**

- ▶ on utilise le debye D : $1 \text{ D} = 3,335\,64 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \simeq e \times 1 \text{ \AA} / 3$
- ▶ $p(\text{CH}_4) = 0$ bien que $\chi(\text{H}) \neq \chi(\text{C})$ car le tétraèdre est régulier
- ▶ $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire
- ▶ $p(\text{NH}_3) = 1,47 \text{ D}$ car $\chi(\text{N}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas plane
- ▶ $p(\text{O}_3) =$ car elle n'est pas linéaire et les liaisons sont polarisées car les O ne sont pas équivalents

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

☠ : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **trop symétrique**

- ▶ on utilise le debye D : $1 \text{ D} = 3,335\,64 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \simeq e \times 1 \text{ \AA} / 3$
- ▶ $p(\text{CH}_4) = 0$ bien que $\chi(\text{H}) \neq \chi(\text{C})$ car le tétraèdre est régulier
- ▶ $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire
- ▶ $p(\text{NH}_3) = 1,47 \text{ D}$ car $\chi(\text{N}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas plane
- ▶ $p(\text{O}_3) = 0,53 \text{ D}$ car elle n'est pas linéaire et les liaisons sont polarisées car les O ne sont pas équivalents

Moment dipolaire induit

une molécule sans dipole permanent peut se déformer sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} .

Définition (Polarisabilité et dipole induit)

Une espèce chimique X est dite **polarisable** si sa déformation sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} lui fait acquérir un moment dipolaire \vec{p} ou modifie son moment dipolaire permanent. On nomme **polarisabilité** le paramètre α tel que :

$$\vec{p}_X = \alpha_X \vec{E}$$

Moment dipolaire induit

une molécule sans dipole permanent peut se déformer sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} .

Définition (Polarisabilité et dipole induit)

Une espèce chimique X est dite **polarisable** si sa déformation sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} lui fait acquérir un moment dipolaire \vec{p} ou modifie son moment dipolaire permanent. On nomme **polarisabilité** le paramètre α tel que :

$$\vec{p}_X = \alpha_X \vec{E}$$

- ▶ α_X est positive, constante si \vec{E} n'est pas trop grand

Moment dipolaire induit

une molécule sans dipole permanent peut se déformer sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} .

Définition (Polarisabilité et dipole induit)

Une espèce chimique X est dite **polarisable** si sa déformation sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} lui fait acquérir un moment dipolaire \vec{p} ou modifie son moment dipolaire permanent. On nomme **polarisabilité** le paramètre α tel que :

$$\vec{p}_X = \alpha_X \vec{E}$$

- ▶ α_X est positive, constante si \vec{E} n'est pas trop grand
- ▶ α_X est due à la déformation du cortège électronique (surtout) et des liaisons interatomiques

Ordres de grandeur

molécule X ₂	H ₂	O ₂	N ₂	Cl ₂
rayon covalent de X (pm)	31	66	71	102
$\alpha / (4\pi\epsilon_0) (1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3)$	0,79	1,60	1,76	4,61

molécules apolaires

Ordres de grandeur

molécule X ₂	H ₂	O ₂	N ₂	Cl ₂
rayon covalent de X (pm)	31	66	71	102
$\alpha/(4\pi\epsilon_0)(1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3)$	0,79	1,60	1,76	4,61

molécules apolaires

molécule HX	HF	HCl	HBr
rayon covalent de X (pm)	57	102	120
$\alpha/(4\pi\epsilon_0)(1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3)$	2,46	2,63	3,61

molécules polaires

Ordres de grandeur

molécule X ₂	H ₂	O ₂	N ₂	Cl ₂
rayon covalent de X (pm)	31	66	71	102
$\alpha/(4\pi\epsilon_0)(1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3)$	0,79	1,60	1,76	4,61

molécules apolaires

molécule HX	HF	HCl	HBr
rayon covalent de X (pm)	57	102	120
$\alpha/(4\pi\epsilon_0)(1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3)$	2,46	2,63	3,61

molécules polaires

- ▶ plus le **volume** d'un atome est grand, plus α est grand car les électrons périphériques sont moins liés au noyau
- ▶ de même une déformation d'une certaine **fraction** de la taille de l'atome correspondra à un plus grand déplacement **absolu**

Moment dipolaire instantané

- ▶ en mécanique classique : les électrons d'un atome ont des mouvements différents, il existe un moment dipolaire instantané, nul en moyenne

Moment dipolaire instantané

- ▶ en mécanique classique : les électrons d'un atome ont des mouvements différents, il existe un moment dipolaire instantané, nul en moyenne
- ▶ le résultat reste valable en mécanique quantique : toute grandeur dépendant du produit de deux dipoles pourra faire intervenir ce **dipole instantané**

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
- 4. Interactions moléculaires**
 - 4.1 Moments dipolaires moléculaires
 - 4.2 Interaction entre molécules**
 - 4.3 Liaison hydrogène
 - 4.4 Température de changement d'état
5. Solvants moléculaires

Attraction entre dipôles permanents

Attraction entre dipôles permanents

- ▶ deux dipôles permanents se comportent comme des aimants : ils ont tendance à s'aligner et à s'attirer

Attraction entre dipôles permanents

- ▶ deux dipôles permanents se comportent comme des aimants : ils ont tendance à s'aligner et à s'attirer
- ▶ cette tendance est contrariée par l'agitation thermique

Attraction entre dipôles permanents

- ▶ deux dipôles permanents se comportent comme des aimants : ils ont tendance à s'aligner et à s'attirer
- ▶ cette tendance est contrariée par l'agitation thermique
- ▶ on définit une énergie d'interaction moyennée sur les orientations possibles

Attraction entre dipôles permanents

Attraction entre dipôles permanents

Effet d'orientation de Keesom

L'énergie potentielle d'interaction entre des molécules polaires de moment dipolaires permanents p_1 et p_2 distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_K} = -\lambda_K \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}.$$

- ▶ λ_K est une constante positive, qui ne dépend que de la température

Attraction entre dipôles permanents

Effet d'orientation de Keesom

L'énergie potentielle d'interaction entre des molécules polaires de moment dipolaires permanents p_1 et p_2 distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_K} = -\lambda_K \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}.$$

- ▶ λ_K est une constante positive, qui ne dépend que de la température
- ▶ décroît plus vite que l'énergie entre deux dipôles d'orientations fixées (en $1/r^3$)

Attraction entre dipôles permanents

Effet d'orientation de Keesom

L'énergie potentielle d'interaction entre des molécules polaires de moment dipolaires permanents p_1 et p_2 distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_K} = -\lambda_K \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}.$$

- ▶ λ_K est une constante positive, qui ne dépend que de la température
- ▶ décroît plus vite que l'énergie entre deux dipôles d'orientations fixées (en $1/r^3$)
- ▶ interaction très faiblement attractive, d'autant plus grande que les molécules sont polaires : à l'œuvre au sein de H_2O

Attraction entre dipole permanent et dipole induit

- ▶ un dipole permanent crée un champ électrique \vec{E}

Attraction entre dipole permanent et dipole induit

- ▶ un dipole permanent crée un champ électrique \vec{E}
- ▶ \vec{E} polarise une molécule apolaire

Attraction entre dipole permanent et dipole induit

- ▶ un dipole permanent crée un champ électrique \vec{E}
- ▶ \vec{E} polarise une molécule apolaire
- ▶ de nouveau on a en moyenne une force attractive

Attraction entre dipole permanent et dipole induit

- ▶ un dipole permanent crée un champ électrique \vec{E}
- ▶ \vec{E} polarise une molécule apolaire
- ▶ de nouveau on a en moyenne une force attractive

Attraction entre dipole permanent et dipole induit

- ▶ un dipole permanent crée un champ électrique \vec{E}
- ▶ \vec{E} polarise une molécule apolaire
- ▶ de nouveau on a en moyenne une force attractive

Effet d'induction de Debye

L'énergie potentielle d'interaction entre une molécule polaire de moment dipolaire permanent p et une molécule apolaire de polarisabilité α , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}D} = -\lambda_D \frac{\alpha p^2}{r^6}.$$

Attraction entre dipole permanent et dipole induit

- ▶ un dipole permanent crée un champ électrique \vec{E}
- ▶ \vec{E} polarise une molécule apolaire
- ▶ de nouveau on a en moyenne une force attractive

Effet d'induction de Debye

L'énergie potentielle d'interaction entre une molécule polaire de moment dipolaire permanent p et une molécule apolaire de polarisabilité α , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{potD}} = -\lambda_D \frac{\alpha p^2}{r^6}.$$

- ▶ λ_D est une constante positive, universelle
- ▶ à l'œuvre dans un mélange H_2O et CH_4 (très peu soluble dans H_2O)
- ▶ l'effet existe aussi entre deux molécules polaires
- ▶ interaction attractive, encore plus faible que Keesom

Attraction entre dipole instantané et dipole induit

- ▶ le dipole instantané d'une molécule en polarise « instantanément » une autre

Attraction entre dipole instantané et dipole induit

- ▶ le dipole instantané d'une molécule en polarise « instantanément » une autre
- ▶ on retrouve ensuite les mêmes phénomènes

Attraction entre dipole instantané et dipole induit

- ▶ le dipole instantané d'une molécule en polarise « instantanément » une autre
- ▶ on retrouve ensuite les mêmes phénomènes

Attraction entre dipole instantané et dipole induit

- ▶ le dipole instantané d'une molécule en polarise « instantanément » une autre
- ▶ on retrouve ensuite les mêmes phénomènes

Effet de dispersion de London

L'énergie potentielle d'interaction entre le dipole instantané d'une molécule de polarisabilité α_1 et le dipole induit d'une molécule de polarisabilité α_2 , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_L} = -\lambda_L \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}.$$

Attraction entre dipole instantané et dipole induit

- ▶ le dipole instantané d'une molécule en polarise « instantanément » une autre
- ▶ on retrouve ensuite les mêmes phénomènes

Effet de dispersion de London

L'énergie potentielle d'interaction entre le dipole instantané d'une molécule de polarisabilité α_1 et le dipole induit d'une molécule de polarisabilité α_2 , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_L} = -\lambda_L \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}.$$

- ▶ λ_L est une constante positive, universelle,

Attraction entre dipole instantané et dipole induit

- ▶ le dipole instantané d'une molécule en polarise « instantanément » une autre
- ▶ on retrouve ensuite les mêmes phénomènes

Effet de dispersion de London

L'énergie potentielle d'interaction entre le dipole instantané d'une molécule de polarisabilité α_1 et le dipole induit d'une molécule de polarisabilité α_2 , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_L} = -\lambda_L \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}.$$

- ▶ λ_L est une constante positive, universelle,
- ▶ phénomène purement quantique

Attraction entre dipole instantané et dipole induit

- ▶ le dipole instantané d'une molécule en polarise « instantanément » une autre
- ▶ on retrouve ensuite les mêmes phénomènes

Effet de dispersion de London

L'énergie potentielle d'interaction entre le dipole instantané d'une molécule de polarisabilité α_1 et le dipole induit d'une molécule de polarisabilité α_2 , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_L} = -\lambda_L \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}.$$

- ▶ λ_L est une constante positive, universelle,
- ▶ phénomène purement quantique
- ▶ interaction attractive, encore plus faible que les deux autres

Attraction entre dipole instantané et dipole induit

- ▶ le dipole instantané d'une molécule en polarise « instantanément » une autre
- ▶ on retrouve ensuite les mêmes phénomènes

Effet de dispersion de London

L'énergie potentielle d'interaction entre le dipole instantané d'une molécule de polarisabilité α_1 et le dipole induit d'une molécule de polarisabilité α_2 , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_L} = -\lambda_L \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}.$$

- ▶ λ_L est une constante positive, universelle,
- ▶ phénomène purement quantique
- ▶ interaction attractive, encore plus faible que les deux autres
- ▶ c'est la seule qui reste entre molécules apolaires, nécessaire pour avoir N_2 , CH_4 liquides

Importance relative des différentes contributions

molécule	$\alpha(1 \cdot 10^{24} \text{ cm}^3)$	$p(\text{D})$	% Keesom	% Debye	% London
Ar	1,66	0	0	0	100
Cl ₂	4,61	0	0	0	100
CO	1,98	0,11	0,002	0,08	99,9
HCl	2,63	1,03	16	5	79
NH ₃	2,26	1,47	45	5	50
H ₂ O	1,48	1,85	77	4	19

Bilan : interaction de Van der Waals

Bilan : interaction de Van der Waals

- ▶ on doit sommer les trois interactions de nature dipolaire, dont les énergies sont toutes en $1/r^6$

Bilan : interaction de Van der Waals

- ▶ on doit sommer les trois interactions de nature dipolaire, dont les énergies sont toutes en $1/r^6$
- ▶ on doit prendre en compte la répulsion due à l'impénétrabilité des atomes (principe de Pauli), qu'on peut modéliser par l'énergie :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}P} = + \frac{\lambda_P}{r^n},$$

$n \geq 7$ déterminé phénoménologiquement, $n = 12$ dans le modèle de Lennard-Jones

Bilan : interaction de Van der Waals

- ▶ on doit sommer les trois interactions de nature dipolaire, dont les énergies sont toutes en $1/r^6$
- ▶ on doit prendre en compte la répulsion due à l'impénétrabilité des atomes (principe de Pauli), qu'on peut modéliser par l'énergie :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}P} = + \frac{\lambda_P}{r^n},$$

$n \geq 7$ déterminé phénoménologiquement, $n = 12$ dans le modèle de Lennard-Jones

Bilan : interaction de Van der Waals

Définition (Interaction de Van der Waals)

On nomme **interaction de Van der Waals** la somme des interactions dipolaires et de la répulsion due au principe de Pauli.

Bilan : interaction de Van der Waals

Définition (Interaction de Van der Waals)

On nomme **interaction de Van der Waals** la somme des interactions dipolaires et de la répulsion due au principe de Pauli.

- ▶ on obtient une forte répulsion à très courte distance, une faible attraction à longue distance et donc une distance d'équilibre stable r_{VdW} , et une énergie de liaison \mathcal{E}_{VdW} à l'état condensé (liquide ou solide)
- ▶ l'attraction à longue distance est négligeable devant l'interaction coulombienne entre ions dans le vide
- ▶ l'ensemble est négligeable à longue distance

Bilan : ordres de grandeur

molécule	r_{VdW} (pm)	$\mathcal{E}_{\text{pot}VdW}$ (kJ · mol ⁻¹)
Ar	380	0,55
Cl ₂	480	15
CO	350	0,64
HCl	330	3,4
NH ₃	310	6,2
H ₂ O	280	17

Bilan : ordres de grandeur

molécule	r_{VdW} (pm)	$\mathcal{E}_{\text{pot}VdW}$ (kJ · mol ⁻¹)
Ar	380	0,55
Cl ₂	480	15
CO	350	0,64
HCl	330	3,4
NH ₃	310	6,2
H ₂ O	280	17

- ▶ il s'agit des distances et énergies correspondant à l'état condensé,
- ▶ comparable à mais toujours moins important qu'une liaison covalente : $r = 154$ pm et $\mathcal{E}_{\text{pot}VdW} = 345$ kJ · mol⁻¹ pour C–C.

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
- 4. Interactions moléculaires**
 - 4.1 Moments dipolaires moléculaires
 - 4.2 Interaction entre molécules
 - 4.3 Liaison hydrogène**
 - 4.4 Température de changement d'état
5. Solvants moléculaires

Origine

nouvelle force interaction attractive dans H_2O par exemple :

Origine

nouvelle force interaction attractive dans H_2O par exemple :

- ▶ une liaison $\text{H}-\text{X}$ polaire si X est plus électronégatif que H (facile)

Origine

nouvelle force interaction attractive dans H_2O par exemple :

- ▶ une liaison H–X polaire si X est plus électronégatif que H (facile)
- ▶ une attraction entre un H et le doublet non liant du X d'une autre molécule, de nature quantique et dipolaire

Origine

nouvelle force interaction attractive dans H_2O par exemple :

- ▶ une liaison H–X polaire si X est plus électronégatif que H (facile)
- ▶ une attraction entre un H et le doublet non liant du X d'une autre molécule, de nature quantique et dipolaire

Définition (Liaison hydrogène)

Une liaison hydrogène est la liaison attractive à courte portée entre

- ▶ un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome de O, N, F
- ▶ un doublet non liant d'un atome de O, N, F d'une autre molécule.

Une espèce capable de former des liaisons hydrogènes est dite **protique**

Origine

Définition (Liaison hydrogène)

Une liaison hydrogène est la liaison attractive à courte portée entre

- ▶ un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome de O, N, F
- ▶ un doublet non liant d'un atome de O, N, F d'une autre molécule.

Une espèce capable de former des liaisons hydrogènes est dite **protique**

- ▶ dans H_2O , NH_3 , HF , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, pas dans H_2S , PH_3 , HCl , CH_3OCH_3

Origine

Définition (Liaison hydrogène)

Une liaison hydrogène est la liaison attractive à courte portée entre

- ▶ un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome de O, N, F
- ▶ un doublet non liant d'un atome de O, N, F d'une autre molécule.

Une espèce capable de former des liaisons hydrogènes est dite **protique**

- ▶ dans H_2O , NH_3 , HF , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, pas dans H_2S , PH_3 , HCl , CH_3OCH_3
- ▶ la liaison covalente s'allonge un peu : (100 pm) dans H_2O (l) liquide au lieu de 96 pm pour la liaison OH dans H_2O gazeux

Origine

Définition (Liaison hydrogène)

Une liaison hydrogène est la liaison attractive à courte portée entre

- ▶ un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome de O, N, F
- ▶ un doublet non liant d'un atome de O, N, F d'une autre molécule.

Une espèce capable de former des liaisons hydrogènes est dite **protique**

- ▶ dans H_2O , NH_3 , HF , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, pas dans H_2S , PH_3 , HCl , CH_3OCH_3
- ▶ la liaison covalente s'allonge un peu : (100 pm) dans H_2O (l) liquide au lieu de 96 pm pour la liaison OH dans H_2O gazeux
- ▶ la liaison hydrogène (180 pm) n'est pas beaucoup plus longue que la liaison covalente pour H_2O

Origine

Définition (Liaison hydrogène)

Une liaison hydrogène est la liaison attractive à courte portée entre

- ▶ un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome de O, N, F
- ▶ un doublet non liant d'un atome de O, N, F d'une autre molécule.

Une espèce capable de former des liaisons hydrogènes est dite **protique**

- ▶ dans H_2O , NH_3 , HF , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, pas dans H_2S , PH_3 , HCl , CH_3OCH_3
- ▶ la liaison covalente s'allonge un peu : (100 pm) dans H_2O (l) liquide au lieu de 96 pm pour la liaison OH dans H_2O gazeux
- ▶ la liaison hydrogène (180 pm) n'est pas beaucoup plus longue que la liaison covalente pour H_2O
- ▶ la liaison covalente et la liaison hydrogène tendent à être alignées mais elles ne sont pas rigides : formées et détruites en permanence

Ordres de grandeur

molécule	$\mathcal{E}_{\text{pot}_{VdW}}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\mathcal{E}_{\text{pot}_H}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
HF	2,8	29
NH ₃	6,2	24
H ₂ O	17	26

Ordres de grandeur

molécule	$\mathcal{E}_{\text{pot}_{VdW}}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\mathcal{E}_{\text{pot}_H}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
HF	2,8	29
NH ₃	6,2	24
H ₂ O	17	26

prédomine, quand elle existe, devant l'interaction de Van der Waals

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
- 4. Interactions moléculaires**
 - 4.1 Moments dipolaires moléculaires
 - 4.2 Interaction entre molécules
 - 4.3 Liaison hydrogène
 - 4.4 Température de changement d'état
5. Solvants moléculaires

Température de changement d'état

plus une énergie de liaison est importante plus il faudra d'énergie thermique pour la briser et plus la température de changement d'état θ_{ebu} ou θ_{fus} sera élevée.

Polarisabilité plus un alcane est long, plus il est polarisable : θ_{ebu} croît de -42 °C (propane C_3H_8) à 69 °C (hexane C_6H_{14}) grâce à l'interaction de London

Polarité C_3H_8 est pratiquement apolaire, CH_3OCH_3 a la même polarisabilité mais possède $p = 1,30\text{ D}$: $\theta_{eb} = -24\text{ °C}$, bien supérieure

Liaison hydrogène

- ▶ $\theta_{fus}(\text{H}_2\text{O}) = 0\text{ °C}$ très supérieur à $\theta_{fus}(\text{H}_2\text{S}) = -82\text{ °C}$
- ▶ de même $\theta_{fus}(\text{NH}_3) = -78\text{ °C}$ très supérieur à $\theta_{fus}(\text{PH}_3) = -133\text{ °C}$

Ces valeurs sont données sous $P = 1\text{ bar}$.

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
4. Interactions moléculaires
5. Solvants moléculaires

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
4. Interactions moléculaires
5. Solvants moléculaires
 - 5.1 Pouvoir dispersif d'un solvant
 - 5.2 Solubilité et miscibilité

Solvatation d'une espèce neutre

bilan de la forme $I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{2(aq)}$:

- ▶ les molécules de soluté sont entourées d'une **couche de solvatation** de molécules du solvant

Solvatation d'une espèce neutre

bilan de la forme $I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{2(aq)}$:

- ▶ les molécules de soluté sont entourées d'une **couche de solvatation** de molécules du solvant
- ▶ cette interaction doit dominer les interactions au sein de l'espèce dissoute

Solvatation d'une espèce neutre

bilan de la forme $I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{2(aq)}$:

- ▶ les molécules de soluté sont entourées d'une **couche de solvatation** de molécules du solvant
- ▶ cette interaction doit dominer les interactions au sein de l'espèce dissoute
- ▶ l'agitation thermique disperse les molécules dissoutes

Solvatation d'une espèce neutre

bilan de la forme $I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{2(aq)}$:

- ▶ les molécules de soluté sont entourées d'une **couche de solvatation** de molécules du solvant
- ▶ cette interaction doit dominer les interactions au sein de l'espèce dissoute
- ▶ l'agitation thermique disperse les molécules dissoutes

Solvatation d'une espèce neutre

bilan de la forme $I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{2(aq)}$:

- ▶ les molécules de soluté sont entourées d'une **couche de solvatation** de molécules du solvant
- ▶ cette interaction doit dominer les interactions au sein de l'espèce dissoute
- ▶ l'agitation thermique disperse les molécules dissoutes

les interactions entre le solvant et ses solutés gouvernent la solubilité

Solvatation d'un solide ionique

bilan de la forme $\text{NaCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$:

- ▶ mêmes étapes pour des paires d'ions Na^+Cl^- qui restent liés par interaction coulombienne

Solvatation d'un solide ionique

bilan de la forme $\text{NaCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$:

- ▶ mêmes étapes pour des paires d'ions Na^+Cl^- qui restent liés par interaction coulombienne
- ▶ certains solvants pourront en plus briser ces liaisons en diminuant l'attraction coulombienne entre ions

Solvatation d'un solide ionique

bilan de la forme $\text{NaCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$:

- ▶ mêmes étapes pour des paires d'ions Na^+Cl^- qui restent liés par interaction coulombienne
- ▶ certains solvants pourront en plus briser ces liaisons en diminuant l'attraction coulombienne entre ions

Solvatation d'un solide ionique

bilan de la forme $\text{NaCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$:

- ▶ mêmes étapes pour des paires d'ions Na^+Cl^- qui restent liés par interaction coulombienne
- ▶ certains solvants pourront en plus briser ces liaisons en diminuant l'attraction coulombienne entre ions

dans le vide: $\mathcal{E}_{\text{pot}_{\text{coulomb}}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$ dans un solvant: $\mathcal{E}_{\text{pot}_{\text{coulomb}}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r}$

Pouvoir dispersif d'un solvant

Pouvoir dispersif d'un solvant

Un solvant pourra dissocier les paires d'ions si sa **permittivité diélectrique relative** ϵ_r est supérieure à 15.

Pouvoir dispersif d'un solvant

Pouvoir dispersif d'un solvant

Un solvant pourra dissocier les paires d'ions si sa **permittivité diélectrique relative** ϵ_r est supérieure à 15.

solvant	benzène C ₆ H ₆	éther C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	éthanol C ₂ H ₅ OH	eau H ₂ O	ac
$p(D)$	0	1,15	1,70	1,85	
ϵ_r	2,3	4,4	24	78	

Pouvoir dispersif d'un solvant

Pouvoir dispersif d'un solvant

Un solvant pourra dissocier les paires d'ions si sa **permittivité diélectrique relative** ϵ_r est supérieure à 15.

solvant	benzène C ₆ H ₆	éther C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	éthanol C ₂ H ₅ OH	eau H ₂ O	ac
$p(D)$	0	1,15	1,70	1,85	
ϵ_r	2,3	4,4	24	78	

Dispersion et caractère polaire

Les solvants polaires sont les plus dispersifs.

1. Modèle de Lewis
2. Extensions de la règle de l'octet
3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (Hors programme)
4. Interactions moléculaires
5. Solvants moléculaires
 - 5.1 Pouvoir dispersif d'un solvant
 - 5.2 Solubilité et miscibilité

Solubilité et miscibilité

on étudie :

solubilité une espèce (soluté) est introduite en très petite quantité par rapport au solvant : combien peut-on en mettre en phase aqueuse ?

miscibilité deux espèces liquides en quantité comparables : peuvent-ils ne former qu'une seule phase ?

Solubilité et miscibilité

on étudie :

solubilité une espèce (soluté) est introduite en très petite quantité par rapport au solvant : combien peut-on en mettre en phase aqueuse ?

miscibilité deux espèces liquides en quantité comparables : peuvent-ils ne former qu'une seule phase ?

ces propriétés dépendent de la nature des interactions entre les deux espèces et au sein d'une espèce

Types d'espèces chimiques

on distingue :

Types d'espèces chimiques

on distingue :

Définition (Types d'espèces chimiques)

Molécule protique polaire: Elles possèdent un moment dipolaire permanent et peuvent former des liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom, London et hydrogène interviennent.

Molécule aprotique polaire Elles possèdent un moment dipolaire permanent mais ne peuvent pas former de liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom et London interviennent.

Molécule aprotique apolaire Seules les interactions de London interviennent.

Types d'espèces chimiques

on distingue :

Définition (Types d'espèces chimiques)

Molécule protique polaire: Elles possèdent un moment dipolaire permanent et peuvent former des liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom, London et hydrogène interviennent.

Molécule aprotique polaire Elles possèdent un moment dipolaire permanent mais ne peuvent pas former de liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom et London interviennent.

Molécule aprotique apolaire Seules les interactions de London interviennent.

- ▶ H_2O , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ sont protiques et polaires,

Types d'espèces chimiques

on distingue :

Définition (Types d'espèces chimiques)

Molécule protique polaire: Elles possèdent un moment dipolaire permanent et peuvent former des liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom, London et hydrogène interviennent.

Molécule aprotique polaire Elles possèdent un moment dipolaire permanent mais ne peuvent pas former de liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom et London interviennent.

Molécule aprotique apolaire Seules les interactions de London interviennent.

- ▶ H_2O , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ sont protiques et polaires,
- ▶ acétone CH_3COCH_3 , éther $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, dichlorométhane CH_2Cl_2 sont aprotiques et polaires

Types d'espèces chimiques

on distingue :

Définition (Types d'espèces chimiques)

Molécule protique polaire: Elles possèdent un moment dipolaire permanent et peuvent former des liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom, London et hydrogène interviennent.

Molécule aprotique polaire Elles possèdent un moment dipolaire permanent mais ne peuvent pas former de liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom et London interviennent.

Molécule aprotique apolaire Seules les interactions de London interviennent.

- ▶ H_2O , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ sont protiques et polaires,
- ▶ acétone CH_3COCH_3 , éther $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, dichlorométhane CH_2Cl_2 sont aprotiques et polaires
- ▶ benzène C_6H_6 , pentane C_5H_{12} , tétrachlorométhane CCl_4 sont aprotiques et

Lien

- ▶ il faut des interactions attractives pour mélanger/solvater

Lien

- ▶ il faut des interactions attractives pour mélanger/solvater
- ▶ une espèce sera soluble dans un solvant de même type

Lien

- ▶ il faut des interactions attractives pour mélanger/solvater
- ▶ une espèce sera soluble dans un solvant de même type
- ▶ deux espèce seront miscibles si elles sont du même type

Lien

- ▶ il faut des interactions attractives pour mélanger/solvater
- ▶ une espèce sera soluble dans un solvant de même type
- ▶ deux espèces seront miscibles si elles sont du même type

Lien

- ▶ il faut des interactions attractives pour mélanger/solvater
- ▶ une espèce sera soluble dans un solvant de même type
- ▶ deux espèces seront miscibles si elles sont du même type

Exemples :

- ▶ pentane C_5H_{12} et cyclohexane C_6H_{12} sont apolaires et apolaires, miscibles en toutes proportions

Lien

- ▶ il faut des interactions attractives pour mélanger/solvater
- ▶ une espèce sera soluble dans un solvant de même type
- ▶ deux espèces seront miscibles si elles sont du même type

Exemples :

- ▶ pentane C_5H_{12} et cyclohexane C_6H_{12} sont apolaires et apolaires, miscibles en toutes proportions
- ▶ eau et éthanol C_2H_5OH polaires et polaires sont miscibles en toute proportion

Lien

- ▶ il faut des interactions attractives pour mélanger/solvater
- ▶ une espèce sera soluble dans un solvant de même type
- ▶ deux espèces seront miscibles si elles sont du même type

Exemples :

- ▶ pentane C_5H_{12} et cyclohexane C_6H_{12} sont apolaires et apolaires, miscibles en toutes proportions
- ▶ eau et éthanol C_2H_5OH polaires et polaires sont miscibles en toute proportion
- ▶ mais C_5H_{12} n'est pratiquement pas miscible dans H_2O :
 $s = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Indispensable

- ▶ le modèle de Lewis et la règle de l'octet
- ▶ notions sur les dipôles et les solvants, ordres de grandeur (des longueurs, des énergies)