

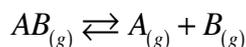
## Chapitre 3 : Molécules et solvants

### 1. La liaison chimique

#### 1.1. Association d'atomes

Deux atomes  $A$  et  $B$  se lient si et seulement si l'entité (molécule ou ion) formée  $AB$  est plus stable que les deux atomes pris séparément. L'énergie de  $AB$  doit donc être plus basse ce qui implique que la formation de la liaison correspond à une libération d'énergie thermique. De ce fait, il faudra apporter une certaine énergie afin de rompre cette liaison.

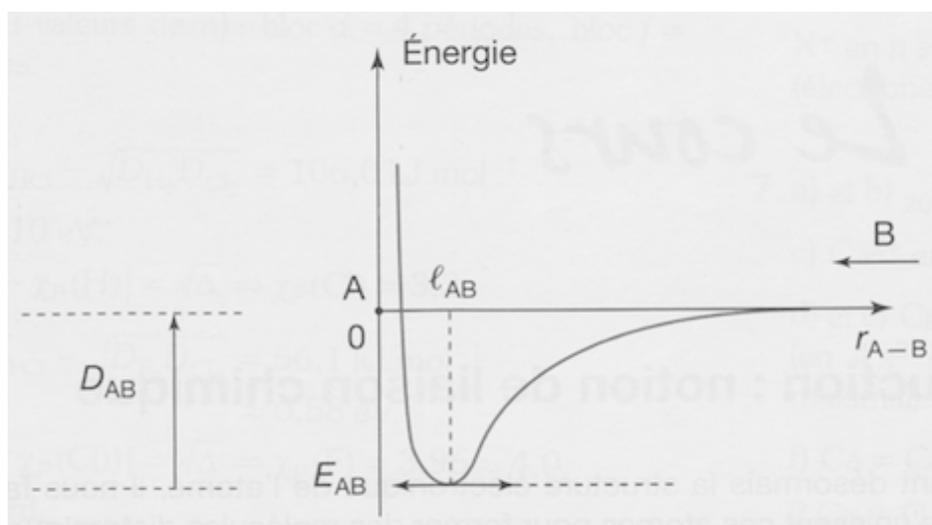
On définit l'énergie de liaison l'énergie  $D_{AB}$  à fournir à une quantité de matière donnée (en général une mole) pour casser la liaison existant entre deux atomes ou groupement d'atomes  $A$  et  $B$ , toutes les espèces étant en phase gazeuse. Soit la transformation :



$D_{AB}$  s'exprime en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La liaison chimique résulte des interactions électriques entre les atomes  $A$  et  $B$ . Celles-ci se traduisent par une force attractive (interaction noyau  $A$  - nuage électronique  $B$  et vice versa) et une force répulsive (interaction noyau-noyau).

L'énergie de l'édifice diminue en même temps que la distance entre les noyaux et passe par un minimum (position d'équilibre stable ou les forces se compensent) correspondant à la molécule  $AB_{(g)}$ .



Cet équilibre définit :

- la longueur de liaison chimique  $l_{AB}$
- l'énergie de cohésion  $E_{AB} = -D_{AB}$

exemple : Il est à retenir que l'ordre de grandeur d'une énergie de liaison est de quelques centaines de  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et celui d'une longueur de liaison chimique d'une centaine de  $\text{pm}$ .

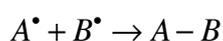
Liaison	$H_2$	$O_2$	$N_2$	$F_2$	$HF$
Énergie de liaison (en $kJ \cdot mol^{-1}$ )	432	494	942	155	565
Longueur de liaison (en $pm$ )	75	121	110	142	92

### 1.2. Liaison covalente

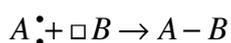
En 1916, Lewis établit une théorie modélisant la liaison chimique comme la mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes. On parle alors de liaison covalente, les deux électrons formant un doublet de liaison.

On peut alors imaginer deux processus d'échange électronique :

- monoélectronique : chaque atome fournit un électron de valence (électron célibataire de la couche externe)



- biélectronique : un des atomes fournit un doublet d'électron tandis que l'autre l'accepte dans une lacune de sa couche externe



Deux atomes peuvent être liés par une ou plusieurs liaisons covalentes. On parle de liaison  $\sigma$  pour une liaison simple et de liaison  $\pi$  pour une liaison multiple (l'origine de ces appellations est quantique).

### 1.3. Règles de stabilité

On observe expérimentalement que les gaz nobles présentent la stabilité plus grande. Il vient alors l'idée suivante :

Chaque atome tend vers la configuration électronique la plus stable, c'est-à-dire celle du gaz noble le plus proche.

Pour les premières périodes, on a :

He	Hélium	$1s^2$	2 électrons de valence
Ne	Néon	$[He]2s^2 2p^6$	8 électrons de valence
Ar	Argon	$[Ne]3s^2 3p^6$	8 électrons de valence

S'ensuivent deux règles :

- la règle du duet : l'atome s'ionise ou forme des liaisons covalentes afin de s'entourer de deux électrons ; les éléments concernés sont ceux de la première période hydrogène et hélium puisque leur couche de valence ( $1s$ ) ne peut contenir que deux électrons.
- la règle de l'octet : l'atome s'ionise ou forme des liaisons covalentes afin de s'entourer de quatre doublets liants ou non c'est-à-dire un octet ; les éléments concernés sont ceux des deuxième et troisième périodes ( $Z \leq 18$ )

On définit ainsi la valence  $\nu$  d'un élément comme le nombre de liaison qu'il peut former. D'une manière générale, celle-ci sera égale au nombre d'électrons nécessaires pour saturer la couche de valence.

Ex : Donner la valence du carbone ( $Z = 6$ ), de l'oxygène ( $Z = 8$ ) et de l'azote ( $Z = 7$ ).

Sol :

$C : 1s^2 2s^2 2p^2$  soit quatre électrons pour arriver à la configuration du néon donc  $\nu(C) = 4$

$N : 1s^2 2s^2 2p^3$  soit trois électrons pour arriver à la configuration du néon donc  $\nu(N) = 3$

$O : 1s^2 2s^2 2p^4$  soit deux électrons pour arriver à la configuration du néon donc  $\nu(O) = 2$

On rencontre toutefois des exceptions :

- dans certains édifices, il manque des électrons ; c'est le cas des hydrures
- certains éléments comme le soufre  $S$ , le phosphore  $P$  ou le chlore sont susceptibles de s'entourer de plus de quatre doublets d'électrons ; on parle alors d'hypervalence. Ceci s'observe pour certains éléments de la troisième période à cause des sous-niveaux  $3d$  proches en énergie et vides. Les électrons de valence peuvent ainsi être tous désappariés et former des liaisons. La variance de ces éléments est ainsi comprise dans un intervalle (elle sera minimale quand la règle de l'octet est respectée, maximale si tous les électrons sont désappariés et forment une liaison)

Élément	$P (Z = 15)$	$S (Z = 16)$	$Cl (Z = 17)$
Structure externe	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$
Valence	$3 \leq \nu \leq 5$	$2 \leq \nu \leq 6$	$1 \leq \nu \leq 7$
Exemples	$PCl_5$	$SF_6$	$HClO_4$

- les éléments de transition ne répondent pas à la règle de l'octet. Si on considère le cas des éléments de la quatrième période (du scandium  $Sc$  au zinc  $Zn$ ), on a une structure de valence en  $4s^2 3d^i$ . Vu l'existence des  $4p$  proches en énergie et vides, tous les électrons externes peuvent être désappariés et leur valence maximale est de  $2 + i$ .

#### 1.4. Représentation de Lewis

Dans la représentation de Lewis d'une molécule ou d'un ion, on indiquera tous les électrons de valence de manière à respecter, autant que possible, la règle de l'octet.

Les symboles de Lewis donnés ci-après seront utilisés afin de décrire l'état des différents électrons de valence.

$A^\bullet$	Symbole d'électron célibataire sur l'atome
$ A$	Symbole de doublet non liant sur l'atome
$\square A$	Symbole d'une lacune électronique sur l'atome
$A -$	Symbole d'un doublet liant sur l'atome

Afin d'établir la formule de Lewis d'une molécule ou d'un ion, on suivra la démarche suivant illustrée par l'exemple de l'ion  $HSO_4^-$ .

- Dénombrer le nombre total d'électrons de valence  $N$  (attention à penser à ajouter ou retrancher le nombre de charges de l'ion).

$O : 1s^2 2s^2 2p^4$  soit 6 électrons de valence

$S : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  soit 6 électrons de valence

$H : 1s^1$  soit un électron de valence

charge de l'ion :  $-1$

$$N = 1 + 4 \times 6 + 6 - (-1) = 32$$

- Déduire le nombre de doublets (liants ou non-liants)  $D$  à placer sur la molécule

$$D = \frac{32}{2} = 16$$

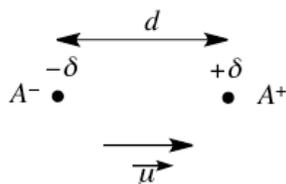
- Placer les atomes avec la plus grande valence au centre et ceux dont la valence est la plus petite en périphérie.
- Relier les atomes à leurs voisins par une liaison (doublet liant).
- Pour les atomes ne présentant pas d'hypervalence, placer les doublets non-liants
- Placer les doublets restants afin qu'un maximum d'éléments respectent la règle de l'octet
- Placer les charges sur les atomes concernés.



## 2. Caractéristiques électriques de molécules

### 2.1. Dipôle électrostatique

On définit un dipôle électrostatique comme une paire de charges électriques ponctuelles, distantes de  $d = \|\overline{A_+ A_-}\|$  et de charges opposées  $(-\delta e; +\delta e)$ .



Le moment dipolaire associé, noté  $\vec{\mu}$ , a pour expression :

$$\vec{\mu} = \delta e \overline{A_- A_+}$$

soit  $\mu = \delta e d$ . L'unité du moment dipolaire est le Debye.

### 2.2. Moment dipolaire d'une distribution de charges

Soit une distribution de charges, globalement neutre électriquement, contenant des charges positives et négatives. On note respectivement  $+q$  et  $A_+$  la charge totale et le barycentre des charges positives,  $-q$  et  $A_-$  ceux des charges négatives.

Dans le cas où les barycentres ne sont pas confondus, la distribution de charge se comporte comme un dipôle électrostatique et possède un moment dipolaire :

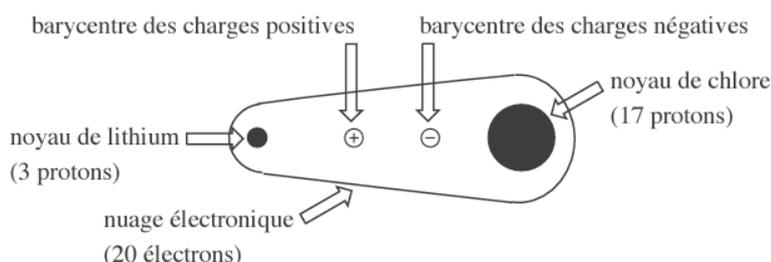
$$\vec{\mu} = q\overline{A_-A_+}$$

### 2.3. Cas des molécules diatomiques

Les molécules diatomiques peuvent constituer un dipôle électrostatique si le barycentre des charges positives (protons des noyaux) et le barycentre des charges négatives (électrons) ne coïncident pas.

Ceci s'observe notamment pour les molécules  $AB$  pour lesquelles on a une différence d'électronégativité ( $\chi_A < \chi_B$  ou  $\chi_B < \chi_A$ ).

Exemple : la molécule de chlorure de lithium présente un moment dipolaire. Comme  $\chi(Cl) > \chi(Li)$ , le barycentre des charges négatives (respectivement positives) est plus proche de l'atome de chlore (respectivement de l'atome de lithium).



### 2.4. Cas des molécules polyatomiques

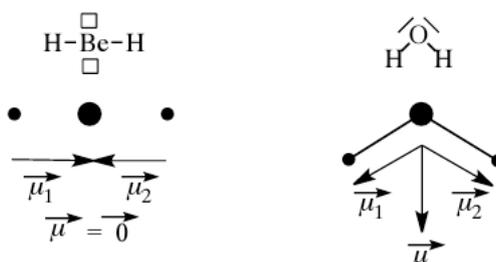
Suivant leur géométrie, les molécules atomiques peuvent présenter un moment dipolaire ; on parle alors de molécules polaires. Dans le cas contraire, elles seront dites apolaires.

En première approximation, on considère que le moment dipolaire  $\vec{\mu}$  d'une molécule polyatomique est la somme des moments dipolaires de l'ensemble de ses liaisons.

Remarques :

- cette approximation sera d'autant meilleure que la molécule comporte peu de doublets non liants
- s'agissant d'additionner des grandeurs vectorielles, il est nécessaire de connaître la géométrie de la molécule

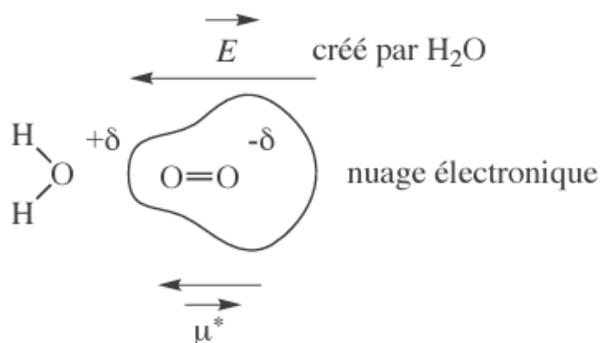
Exemples : deux molécules triatomiques  $BeH_2$  et  $H_2O$ , l'une est polaire ( $H_2O$ ) l'autre apolaire ( $BeH_2$ ). Ceci s'explique par la géométrie des molécules.



Pour la molécule  $BeH_2$  qui est linéaire, les moments de liaison sont opposés et s'annulent lorsqu'on les additionne. Ce n'est pas le cas pour la molécule  $H_2O$  qui est coudée.

### 2.5. Moment dipolaire induit, polarisabilité

Sous l'effet d'un champ électrique extérieur (engendré par une molécule polaire voisine par exemple), il peut apparaître un moment dipolaire induit  $\vec{\mu}^*$  au sein d'une molécule apolaire. Ceci est lié à la perturbation de la distribution électronique de la molécule à cause du champ électrique.



Ce phénomène de polarisation se traduit par un moment dipolaire induit proportionnel au champ extérieur soit :

$$\vec{\mu}^* = \alpha \vec{E}$$

le coefficient  $\alpha$  étant appelé polarisabilité de la molécule.

## 3. Forces intermoléculaires

### 3.1. Interaction de Van der Waals

Les forces de Van der Waals traduisent trois types d'interactions dipolaires attractives intermoléculaires :

- interactions entre molécules polaires (type Keesom) : chaque molécule polaire possède un moment dipolaire permanent soumis au champ électrique créé par l'ensemble des moments dipolaires des autres molécules. L'énergie associée s'écrit :

$$E_K \propto -\frac{1}{r^6}$$

- interactions entre molécules polaires et non-polaires (type Debye) : le moment dipolaire induit par polarisation sur une molécule polaire est soumis au champ électrique créé par toutes les molécules voisines. L'énergie associée s'écrit :

$$E_D \propto -\frac{1}{r^6}$$

- interactions de dispersion (type London) : les électrons d'une molécule apolaire étant en perpétuel mouvement, les positions des barycentres des charges électriques et négatives évoluent dans le temps et peuvent ne plus coïncider ; il apparaît alors un moment dipolaire instantané (mais nul en moyenne) qui interagit avec les dipôles instantanés des molécules voisines. L'énergie associée s'écrit :

$$E_L \propto -\frac{1}{r^6}$$

Ces trois types d'interactions coexistent et donnent une énergie potentielle globale en  $\frac{1}{r^6}$  soit une force de Van der Waals

$$F_{VdW} = -\frac{d(E_K + E_D + E_L)}{dr} \propto -\frac{1}{r^7}$$

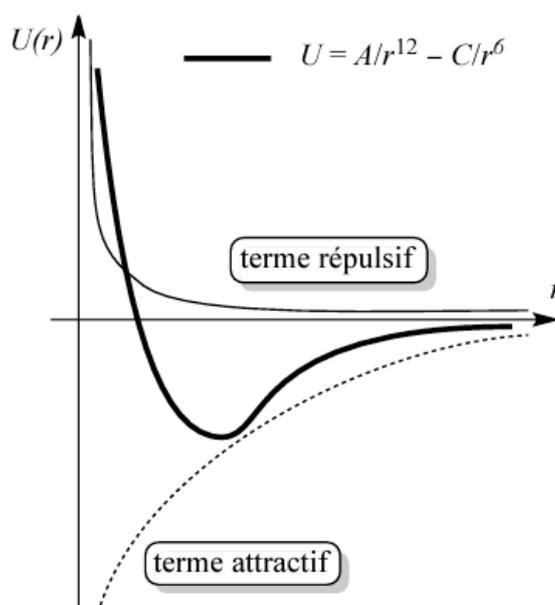
Les forces de Van der Waals correspondent donc à une interaction de courte portée. Le terme de London est généralement prédominant. L'énergie d'interaction est de quelques  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  donc beaucoup plus faible que l'énergie d'une liaison covalente.

A très courte distance, il apparaît toutefois une interaction répulsive liée à la répulsion des noyaux et l'interpénétrabilité des nuages électroniques. L'énergie associée s'écrit :

$$E_{\text{répulsive}} \propto +\frac{1}{r^{12}}$$

L'énergie globale d'interaction s'écrit alors :

$$E_L = \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

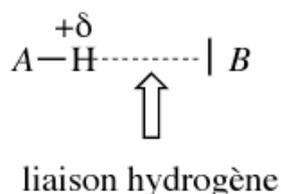


Le minimum d'énergie est obtenu pour une distance  $r_{eq}$  qui sera la distance entre les deux molécules

$$r_{eq} = \left(\frac{2A}{C}\right)^{1/6}$$

### 3.2. Liaison hydrogène

Il s'agit d'un cas particulier de l'interaction de Van der Waals de type Keesom. Il s'agit de l'interaction entre deux molécules  $A-H$  et  $B$ , pour lesquelles  $A$  et  $B$  sont des éléments fortement électronégatifs et où  $B$  possède un doublet non-liant (ou éventuellement un anion  $B^-$ ).



La petite taille de l'atome hydrogène et sa tendance à se polariser positivement permettent une interaction assez intense avec les atomes électronégatifs voisins créant une liaison efficace entre ces atomes (d'où le nom de liaison hydrogène). Il reste toutefois lié à l'atome A par la liaison covalente.

L'énergie associée à cette interaction est de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La liaison hydrogène est donc plus forte que les interactions intermoléculaires de Van der Waals.

### 3.3 Conséquences des interactions intermoléculaires

Les forces de Van der Waals assurent la cohésion des composés moléculaires. Plus ces forces sont importantes, plus les températures de changement d'état sont élevées.

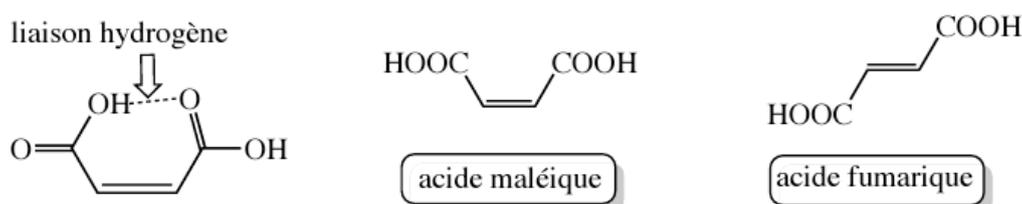
Les liaisons hydrogène intermoléculaires ont un rôle similaire. Toutefois, étant plus forte que celles de Van der Waals, les édifices moléculaires sont plus solides d'où des constantes physiques plus élevées.

Les liaisons hydrogène influent également sur la structure spatiale de nombreuses biomolécules.

exemple : la double hélice d'ADN est due aux liaisons hydrogène entre les acides nucléiques.

Des liaisons hydrogène peuvent se former au sein d'une molécule ; on parle alors de liaisons intramoléculaires. Lorsqu'elles sont possibles, elles se forment au détriment des liaisons intermoléculaires, abaissant ainsi les constantes physiques.

Exemple : les acides maléique ( $\theta_{\text{fus}} = 130^\circ\text{C}$ ) et fumarique ( $\theta_{\text{fus}} = 226^\circ\text{C}$ )



## 4. Les solvants moléculaires

### 4.1. Définitions

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

La dissolution du soluté fait intervenir plusieurs phénomènes :

- dispersion : rupture des liaisons intermoléculaires existant de le soluté pur
- solvatation : formation de liaisons intermoléculaires entre le soluté et le solvant

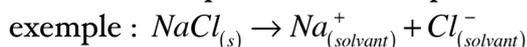
Si le bilan de ces deux étapes est favorable, le solvant dissout convenablement le soluté. Toutefois, ce n'est pas toujours le cas : par exemple, le sel se dissout très bien dans l'eau mais pas dans l'huile.

#### 4.2. Caractéristiques des solvants

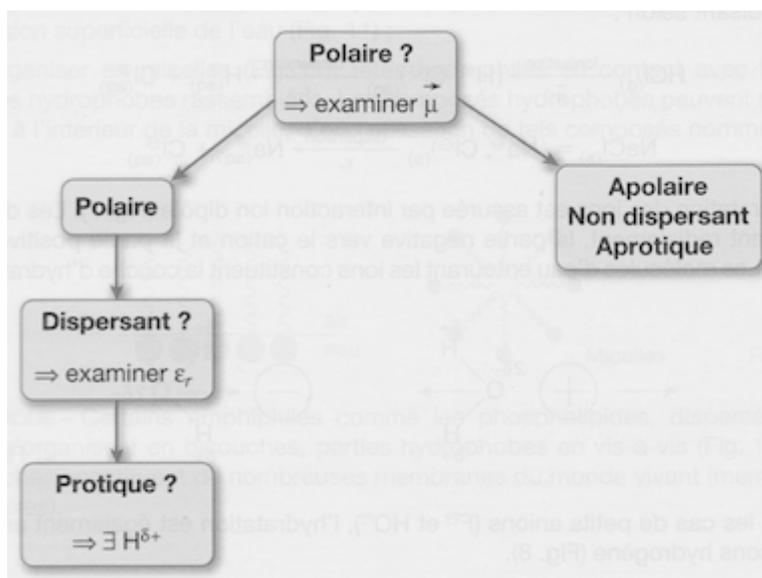
Plusieurs grandeurs vont permettre de caractériser un solvant et ses propriétés.

- le moment dipolaire : on parle de solvant polaire lorsque les molécules de solvant possèdent un moment dipolaire permanent ; dans le cas contraire, le solvant est dit apolaire.  
exemple : l'eau est un solvant polaire, les hydrocarbures tels que le toluène ou le cyclohexane sont des solvants apolaires.

Dans le cas d'un solvant polaire ayant un fort moment dipolaire, on observe une ionisation des molécules polarisables ; on parle de dissociation.



- la permittivité relative  $\epsilon_r$  : plus celle-ci est élevée ( $\epsilon_r > 40$ ), plus la force électrostatique entre les ions du soluté est faible et plus il est facile de les séparer. Les ions existent alors sous forme dispersés dans la solution. C'est le cas pour l'eau par exemple. On parle de solvant dispersant (ou dissociant).  
Si  $\epsilon_r$  est faible ( $\epsilon_r < 20$ ), alors les ions restent associés par paire ; on parle de solvant non dispersant (ou non dissociant).
- la proticité : elle est liée à l'existence d'un hydrogène susceptible de s'associer par liaisons hydrogène. On parle alors de solvant protique (ou protogène). Tout soluté susceptible de s'associer par liaisons hydrogène sera soluble dans les solvants protiques.



Un solvant polaire peut être protique ou non, dispersant ou non. Un solvant apolaire sera nécessairement non dispersant et aprotique.

#### 4.3. Solubilité d'un constituant, miscibilité de deux solvants

La règle à retenir pour la solubilité d'un constituant comme pour la miscibilité de deux solvants est : « Qui se ressemble s'assemble. »

Une molécule pourra ainsi se dissoudre dans un solvant possédant des caractéristiques similaires en terme de polarité, de proximité.

exemples : l'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  est soluble dans le solvant eau (les deux molécules sont polaires et protiques) tandis que le diiode  $I_2$  est peu soluble dans l'eau (molécule apolaire). En revanche, le diiode est soluble dans le cyclohexane (solvant apolaire et aprotique).

Il en est de même pour la miscibilité de deux solvants.

exemples : l'eau et l'éthanol sont des solvants totalement miscibles en toute proportion car tous deux sont des solvants polaires et protiques. L'eau et le cyclohexane sont en revanche non miscibles puisque le cyclohexane est apolaire et aprotique.

#### 4.4. Solvants et chimie verte

Il s'agit d'une chimie soucieuse de l'environnement et du développement durable. Il s'agit par conséquent de minimiser les rejets, économiser au maximum les ressources et bannir les substances toxiques ou néfastes pour l'environnement.

Or, la plupart des solvants sont des composés organiques volatiles qui se peuvent se disperser dans l'atmosphère et présentant les risques suivants :

- grande inflammabilité
- effet toxique sur la santé et l'environnement
- participation à l'effet de serre.

La chimie verte préconise de réaliser un maximum de réactions dans le solvant eau ou en l'absence de solvant (procédé en phase gazeuse ou catalyse solide). Citons également quelques solvants plus respectueux de l'environnement et constituant une alternative acceptable pour certains réactions ne pouvant être effectuées dans l'eau :

- les fluides supercritiques
- les liquides ioniques (peu volatiles et faciles à recycler)
- les solvants perfluorés