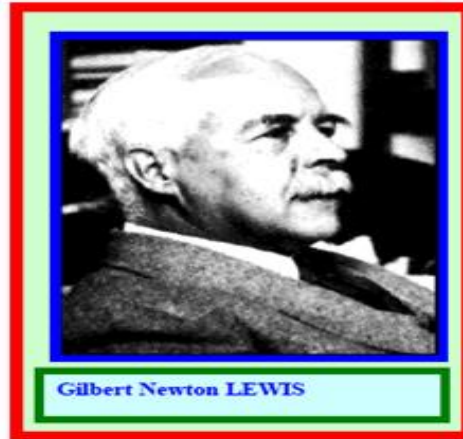
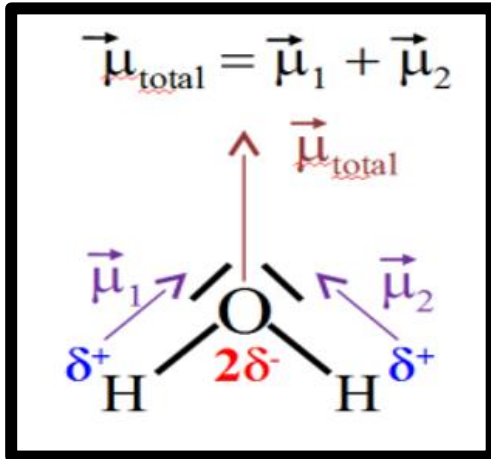




ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

MOLÉCULES ET SOLVANTS



Gilbert Newton LEWIS

1875-1946



Dr YAYA COULIBALY

Email: yaya.coulibaly@usp.edu.ci

Contact: 00225 07 08 43 80 93

BIBLIOGRAPHIE

- ZIAO Nahossé, Cours d'Atomistique et de Liaison chimique, Licence 1 , Abidjan, 2021**
- DONGUI B.K. , Cours d'Atomistique – Licence1 , Daloa.**
- J. Mesplède, J.-L. Queyrel, Atomistique et Structures, Précis de Chimie, Cours et exercices résolus, Bréal,1996**
- R. Didier, Chimie générale, Cours avec exercices, Tec. et Doc.-Lavoisier, 1993**
- P. Arnaud, Cours de Chimie physique, édit. Dunod, 1993**
- Stéphane MATHE, Chimie des solutions, DUNOD, Paris, 2017**
- André DURUPHTY, Jacques ESTIENNE, Magali GIACINO, Alain JAUBERT, Claude MESNIL, Chimie, H PREPA Tout-en-un PCSI 1^{ière} année**
- Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN, Frédéric LAHITETE, Chimie, DUNOD, 2021**

INTRODUCTION

- Les assemblages polyatomiques résultent d'un équilibre entre divers facteurs : nombre et taille des atomes ou des ions constituant l'entité de base, liaisons chimiques qui les associent entre eux.
- Pour expliquer la liaison chimique dans les composés moléculaires G. Lewis propose le modèle de la liaison covalente et de la règle de l'octet.
- Pour prévoir la structure géométrique des molécules, le concept de répulsion des paires électroniques de la couche de valence, la méthode V.S.E.P.R. a été proposée par R.J. Gillespie.
- L'interprétation des propriétés physiques des molécules et solvants nécessite l'étude des interactions intermoléculaires et intramoléculaires.

OBJECTIF GÉNÉRAL

Comprendre les interactions intramoléculaires et intermoléculaires

OBJECTIFS SPÉCIFIQUES

- **Décrire les entités chimiques moléculaires à l'aide du schéma de Lewis**
- **Citer les forces intermoléculaires pour la prévision des propriétés physiques de corps purs**
- **Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants moléculaires**

PLAN DU COURS

1-Description des entités chimiques moléculaires

1-1-Liaison covalente localisée

1-2-Caractéristiques d'une liaison covalente

a) Longueur de liaison

b) Énergie d'une liaison covalente

1-3- Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique

a) Molécule

b) Ion polyatomique

c) Schéma de Lewis

1-4-Liaison covalente délocalisée

1-5-Liaison polarisée et moment dipolaire

2-Forces intermoléculaires ou forces de Van der Waals; liaison hydrogène

2-1 Types d'interactions de Van der Waals

2-2 Liaison hydrogène

2-3 Ordres de grandeur énergétiques

3-Solvants moléculaires

3-1 Rôle et caractéristiques d'un solvant

3-2 Miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants

3-3-Dissolution d'un composé, solvation

3-4-Choix d'un solvant, chimie verte

1-Description des entités chimiques moléculaires

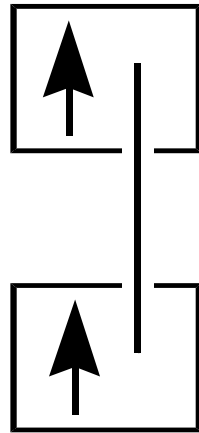
1-1-Liaison covalente localisée

La liaison covalente est la liaison réalisée entre deux atomes par la mise en commun d'un doublet d'électrons.

- Quand chaque atome apporte un électron pour former la liaison, elle est dite **covalente normale**.



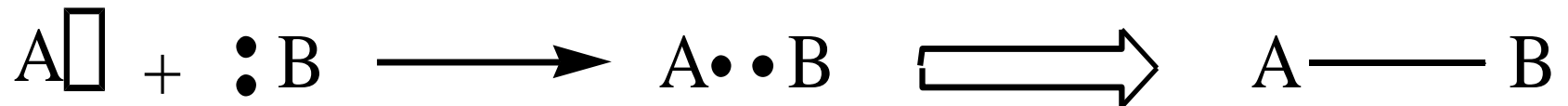
ou



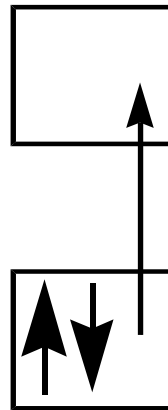
Atome A

Atome B

- Si un atome (par exemple B) apporte deux électrons et les partage avec un atome (A) déficitaire, la liaison est **covalente dative** (ou **covalente dirigée**).



ou



Atome A

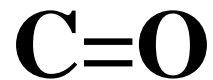
Atome B

Notation de la liaison multiple

Liaison double



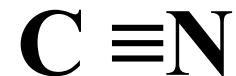
Exemple:



Liaison triple



Exemple:



1-2-Caractéristiques d'une liaison covalente

a) Longueur de liaison

La longueur d'une liaison A – B est la distance internucléaire, c'est-à-dire la distance d_{AB} séparant les noyaux correspondants à l'équilibre. Elle dépend de la taille des atomes isolés.

Quelques valeurs de longueur de liaisons

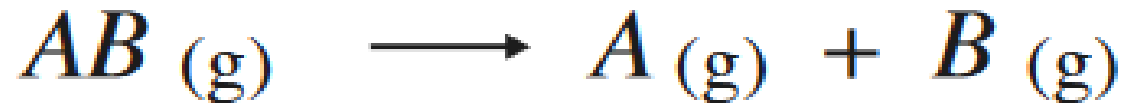
Liaison	H₂	O₂	N₂	F₂	Cl₂	HF	HCl	HBr
Longueur de liaison en pm d_{AB}	75	121	110	142	199	92	127	141

Remarque

Picomètre (pm) : 1 pm = 10⁻¹² m

b) Énergie d'une liaison covalente

L'énergie de liaison E_{AB} , caractérise l'énergie à fournir pour dissocier la molécule AB à l'état gazeux en deux radicaux $A\bullet$ et $B\bullet$, tous deux gazeux, selon l'équation :



L'énergie d'une liaison AB est d'autant plus forte que la distance internucléaire d_{AB} est courte.

Quelques valeurs d'énergie de liaison de molécules diatomiques simples

Liaison	H₂	O₂	N₂	F₂	Cl₂	HF	HCl	HBr
Energie en kJ·mol⁻¹	432	494	942	155	240	565	428	362

1-3- Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique

a) Molécule

Selon Linus Pauling, une liaison chimique lie deux atomes, lorsqu'il existe entre eux une force qui les rassemble avec une **stabilité suffisante** pour qu'on puisse les considérer comme des espèces indépendantes.

Une telle structure indépendante (pouvant contenir plus de deux atomes) constitue une molécule lorsqu'elle est stable et se **conserve au cours des changements d'états physiques.**

b) Ion polyatomique

Un ion polyatomique est un groupe d'atomes unis par des liaisons covalentes , portant une charge.

Exemples

NH_4^+ : ion ammonium

SO_4^{2-} : ion sulfate

c) Schéma de Lewis

Le modèle de la liaison chimique le plus simple a été proposé par l'américain **Gilbert Newton Lewis** en **1916**, bien avant l'introduction de la mécanique quantique.

La représentation de Lewis donne la connexion entre les atomes et précise la place de tous les électrons de valence.

Combien de doublets un atome peut-il mettre en commun ?

Règle de l'octet

« Les atomes partagent autant d'électrons qu'il faut pour s'entourer chacun de quatre doublets d'électrons, c'est-à-dire d'un octet (configuration des gaz rares $ns^2 np^6$), sauf l'atome d'hydrogène qui s'entoure d'un seul doublet (pour réaliser la configuration $1s^2$ de l'hélium He) ».

Exemple

Nombre d'électrons à capter pour acquérir la structure stable de gaz rares ?

Carbone ${}_6\text{C}$: $1s^2 2s^2 2p^2$ 4 électrons

Azote ${}_7\text{N}$: $1s^2 2s^2 2p^3$ 3 électrons

Oxygène ${}_8\text{O}$: $1s^2 2s^2 2p^4$ 2 électrons

La stabilité d'un composé de Lewis est grande quand deux règles sont vérifiées :

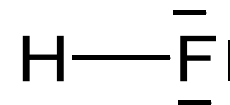
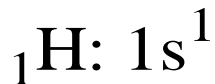
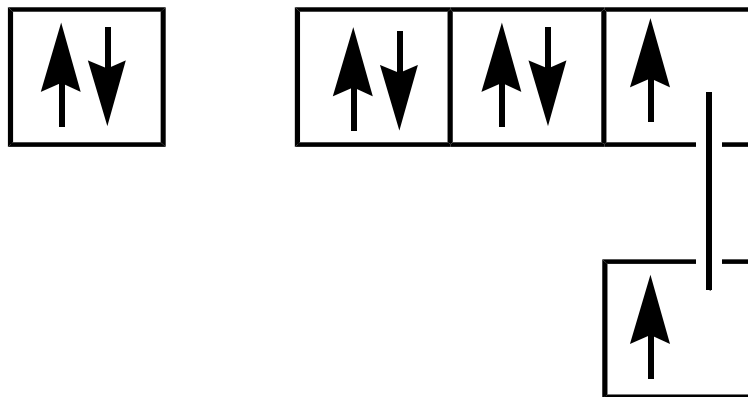
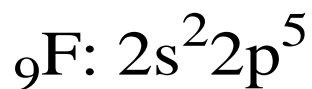
- la règle de l'octet**
- la neutralité électrique**

Entre deux structures de Lewis vérifiant la règle de l'octet, la plus stable est celle qui est la moins chargée.

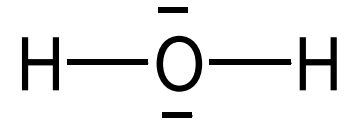
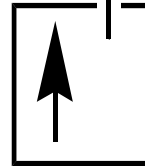
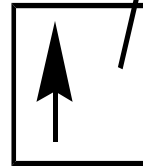
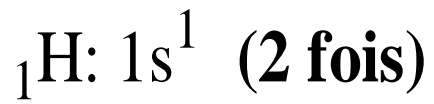
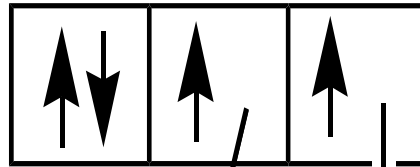
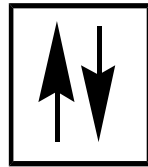
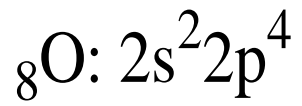
Dans les molécules, les doublets s'organisent autour d'un **atome dit **central**.**

Exemple: La règle de l'octet permet d'expliquer la formation du fluorure d'hydrogène HF de l'eau H_2O

Fluorure d'hydrogène HF



Eau H₂O



Notions de valence et d'excitation des atomes

Les schémas de Lewis sont déduits de la configuration électronique des atomes obtenue par application des règles de Klechkowski et de Hund. La représentation obtenue correspond à l'état fondamental.

Valence d'un atome

La **valence d'un atome** indique simplement le nombre de liaisons que cet atome est susceptible de faire.

La valence de l'atome est le **nombre d'électrons célibataires** présents sur la couche de valence de l'élément étudié.

Le fluor **F est monovalent.**

L'oxygène **O est divalent.**

L'azote **N est trivalent.**

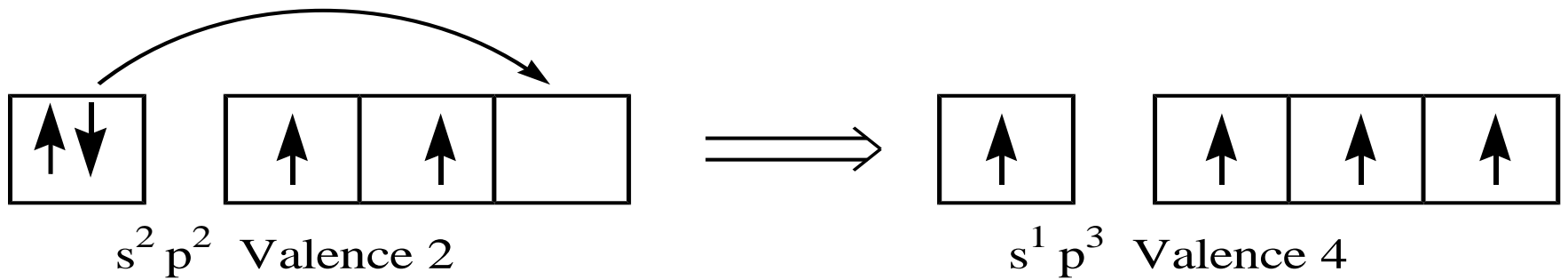
Le carbone **C est tétravalent.**

L'état fondamental ne permet pas toujours d'obtenir simplement les liaisons désirées.

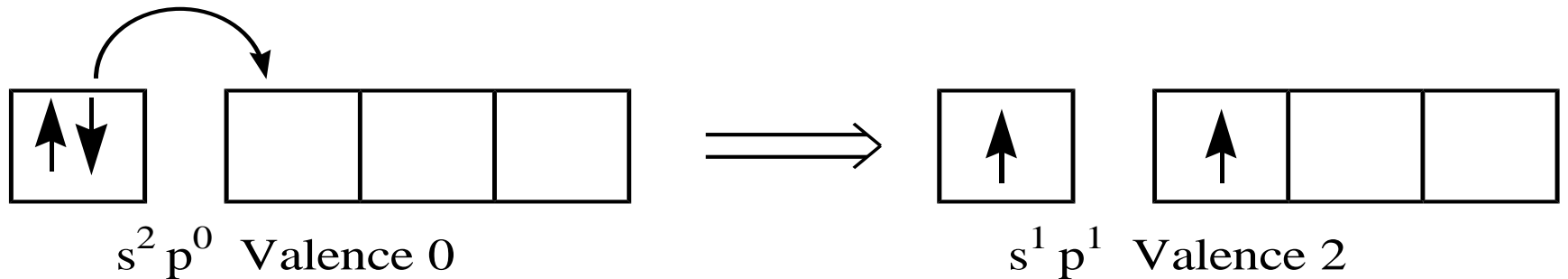
Il faut donc modifier certains schémas de Lewis atomiques pour obtenir des états excités.

Ces derniers sont obtenus par mouvement d'électrons de valence entre cases quantiques. Ce mouvement appelé **promotion de valence**.

Cette promotion de valence ne doit toutefois, s'effectuer qu'entre les sous-couches **s, p et d** d'une **même couche**.



Exemple des alcalino-terreux (ns^2)



A partir de la troisième période, les niveaux **d vont pouvoir eux aussi intervenir et permettre d'augmenter la valence des atomes concernés.**

Exemple des halogènes (ns^2np^5)

(excepté le fluor)



Valence 1



Valence 3



Valence 5

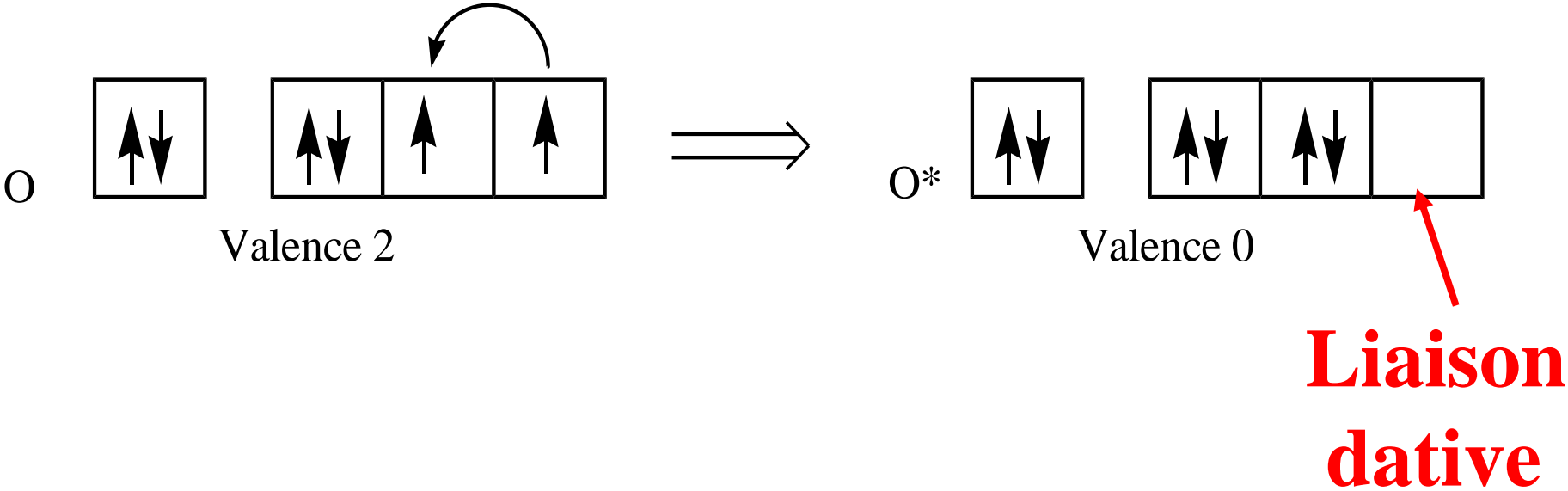


Valence 7

Valences possibles : 1, 3, 5 et 7

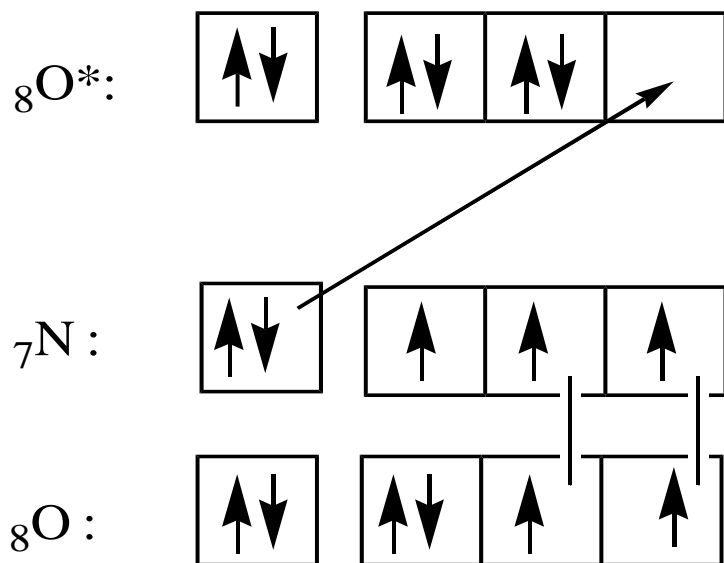
Un composé dont un atome engage plus de quatre liaisons simples est dit **hypervalent**.

Exemple de l'atome d'oxygène

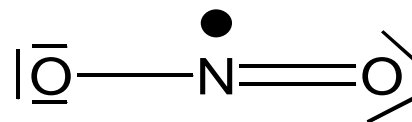
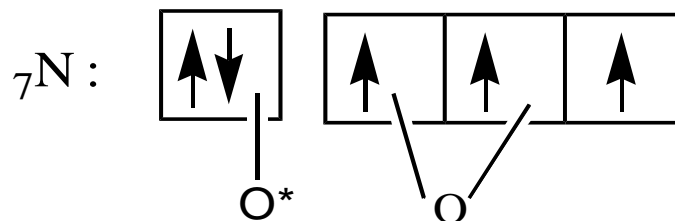


Quelques représentations de Lewis

Exemple de NO₂



On peut en donner un schéma *simplifié*:



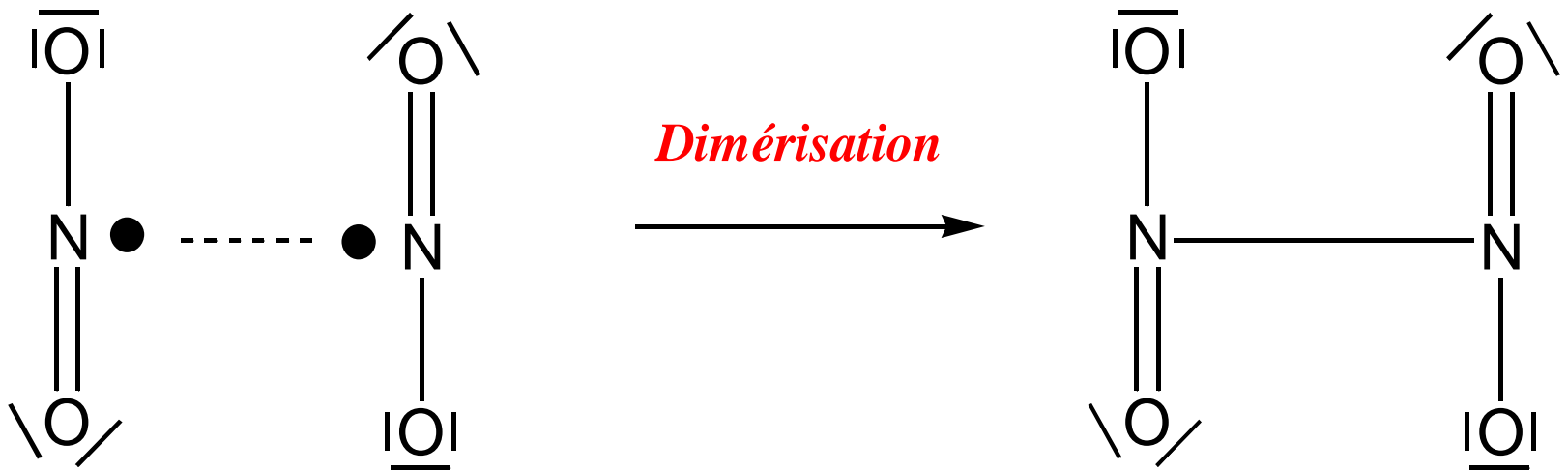
Lorsqu'une structure dispose d'au moins un électron célibataire, elle est dite **paramagnétique**; une telle molécule est attirée dans un champ magnétique hétérogène.

Dans le cas contraire, elle est **diamagnétique**; la molécule est repoussée par les zones à champ magnétique fort.

Remarque:

Les molécules paramagnétiques sont souvent très instables et tendent à se **dimériser**.

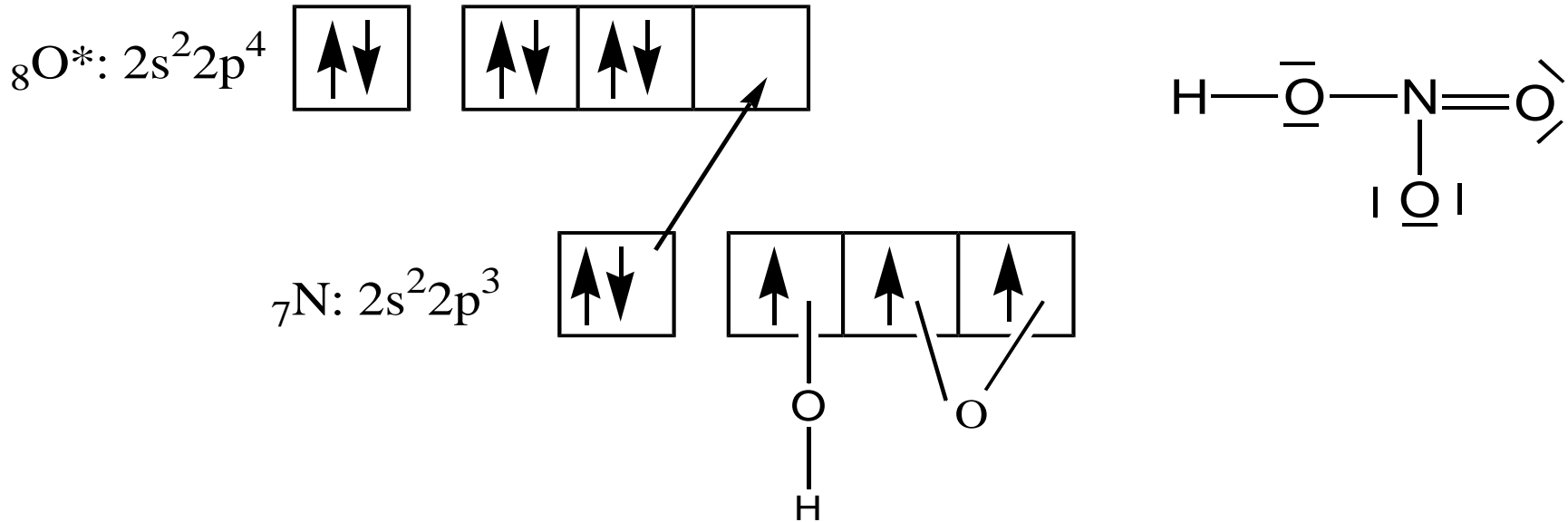
Exemple de NO_2



2 radicaux instables
 NO_2

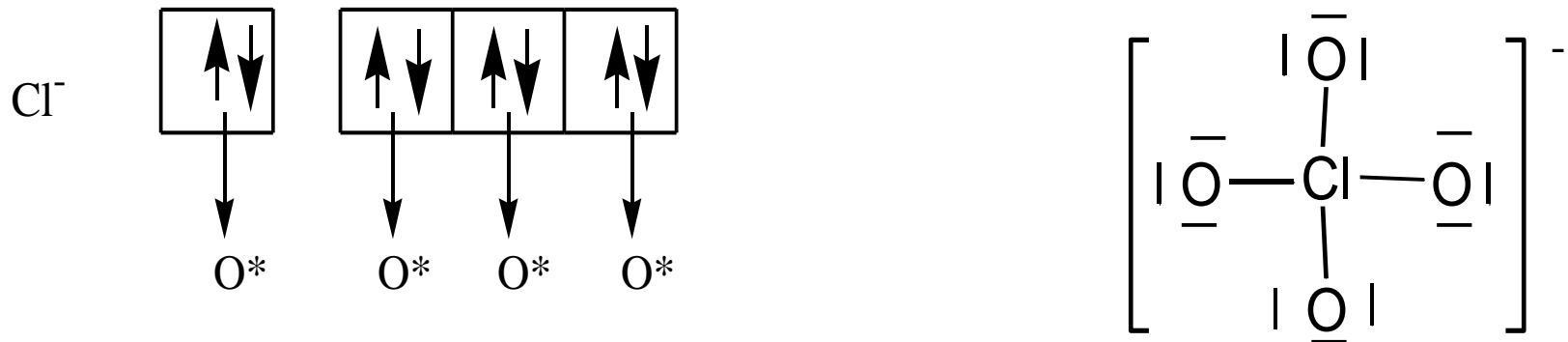
1 dimère stable
 N_2O_4

Exemple de HNO_3



Dans la représentation de Lewis, il faut prioritairement **relier les atomes d'hydrogène aux atomes d'oxygène** lorsque les deux types d'atomes sont présents.

Exemple de ClO_4^-



Dans la représentation de Lewis des espèces ioniques, la perte ou le gain d'électrons peuvent être attribués à **n'importe lequel** des atomes de la molécule. En conséquence, la charge globale peut être affectée à l'**ensemble** de la structure

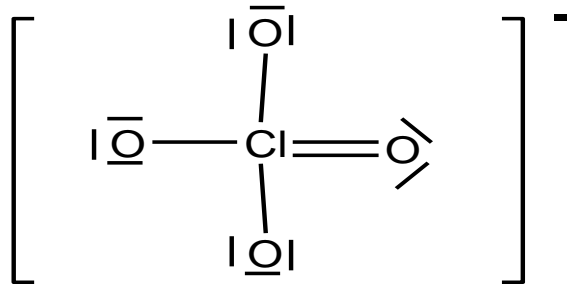
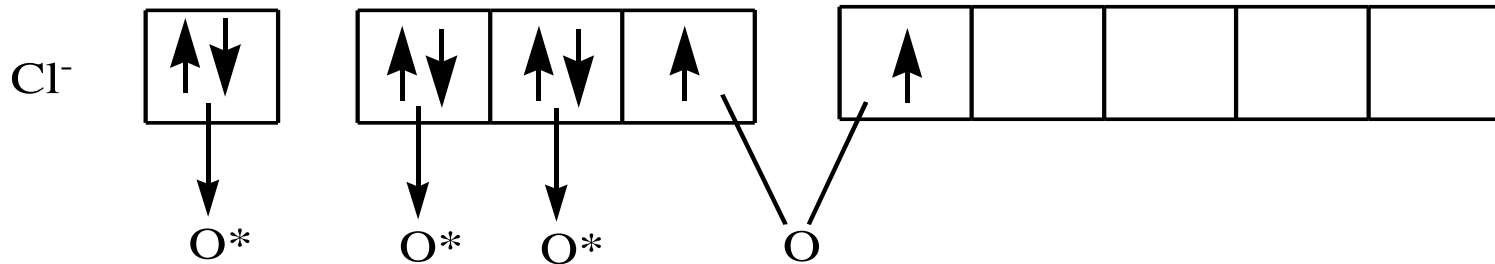
Le modèle de Lewis d'une structure ne donne pas un mode **réel de formation de cette molécule, mais un **schéma** de formation de sa structure.**

En conséquence, pour une même structure, on peut souvent donner **plusieurs schémas correspondant à une ou plusieurs représentations.**

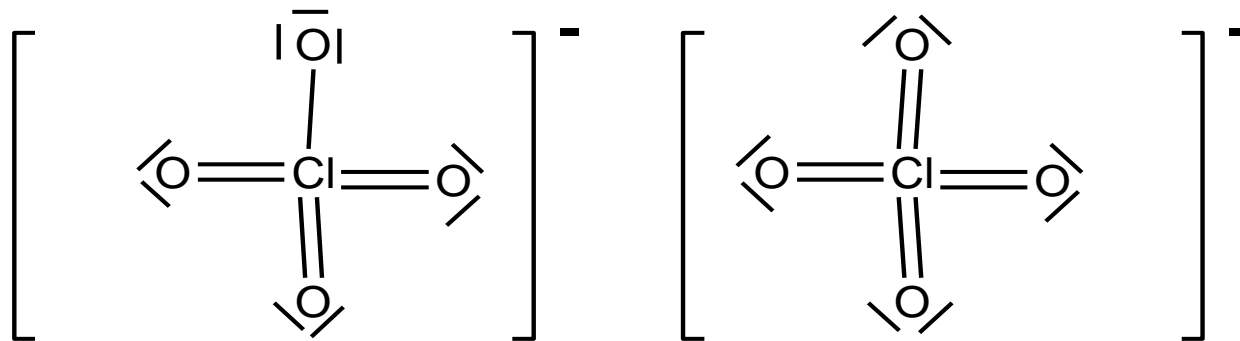
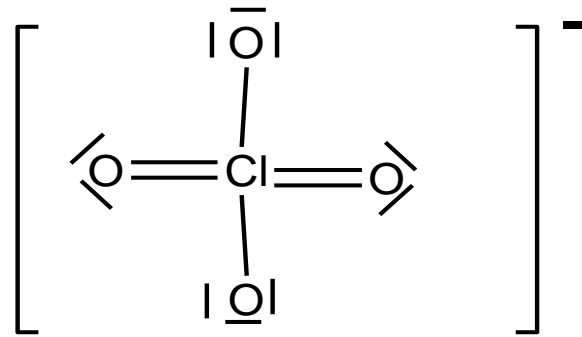
La règle de l'octet est quelquefois prise à défaut

Utilisation de la sous-couche 3d

Exemple de $\underline{\text{ClO}}_4^-$

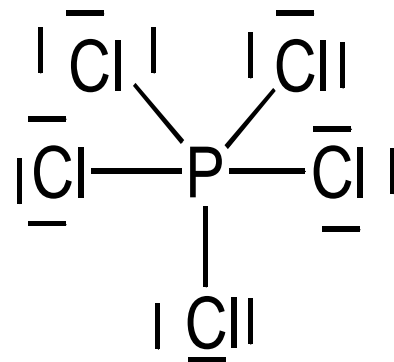
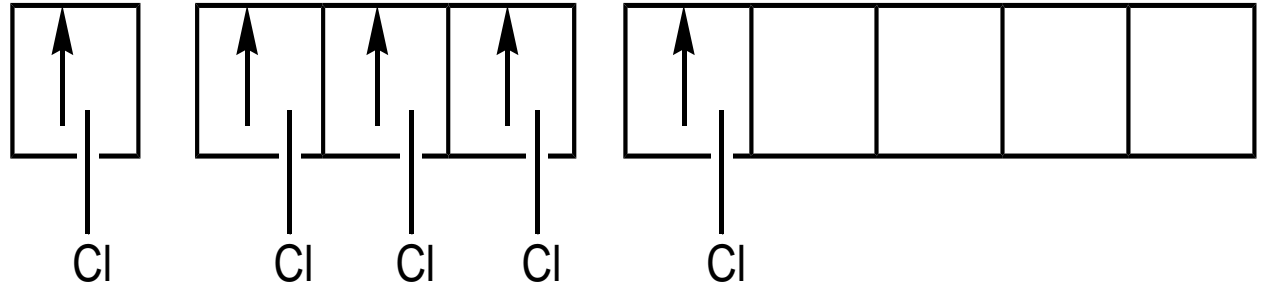


En excitant l'ion chlorure deux, trois ou quatre fois, on obtient trois autres représentations de Lewis de l'ion ClO_4^- :



Exemple de $\underline{\text{PCl}}_5$

${}_{15}\text{P}^*: 3s^1 3p^3 3d^1$



Notion de charge formelle

La charge formelle (*c.f*) indique le nombre d'électrons que l'atome a gagnés ou perdus lors de la formation des liaisons covalentes.

$$c.f = N_V - \left(N_L + \frac{1}{2} N_P \right)$$

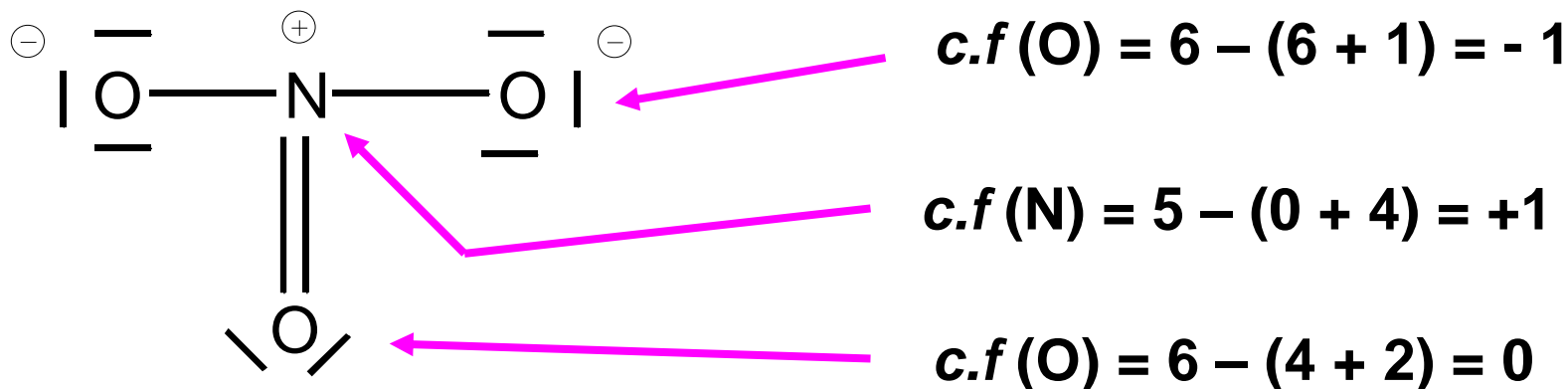
N_V = nbre d'électrons de valence de l'atome initial

N_L = nbre d'électrons libres

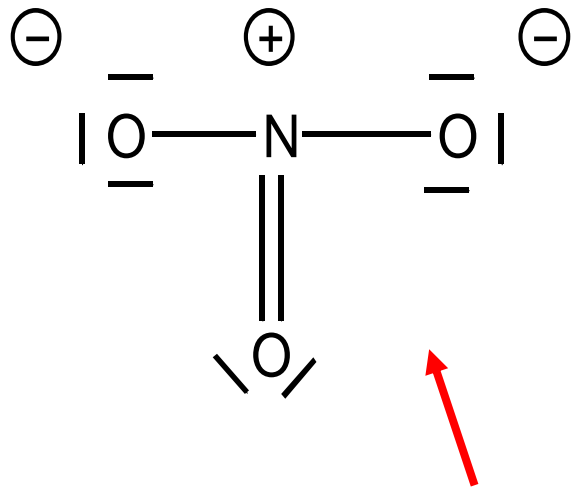
N_P = nbre d'électrons partagés

La somme des charges formelles individuelles est égale à la **charge globale** de l'ion, elle est nulle pour une molécule.

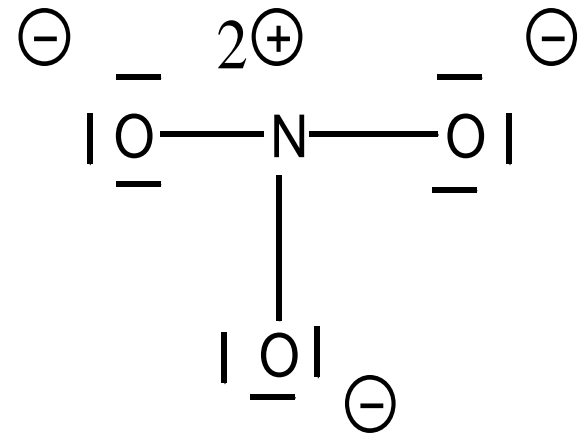
Exemple : Ion nitrate $\underline{\text{N}}\text{O}_3^-$



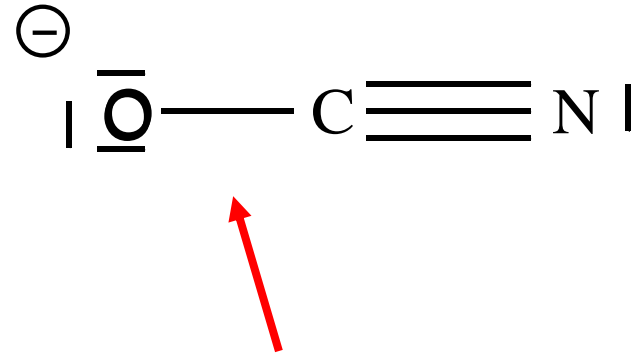
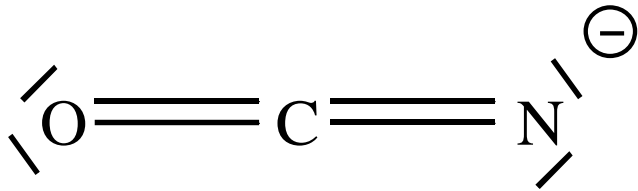
La molécule la plus stable est, en général, celle avec les **plus petites charges formelles** sur les atomes.



La plus stable



La charge formelle négative est portée par l'atome le plus électronégatif.



La plus stable

Dans certains cas, le modèle de Lewis ne permet pas une description correcte des liaisons.

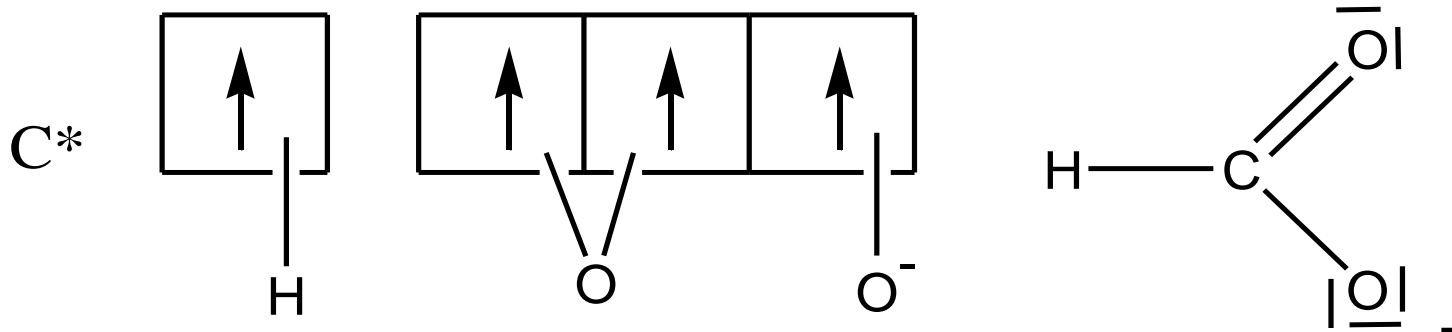
La mésomérie ou résonance va intervenir.

1-4-Liaison covalente délocalisée

La **mésomérie** ou **résonance** permet de mieux décrire certaines molécules.

Elle rend compte d'une **délocalisation des liaisons.**

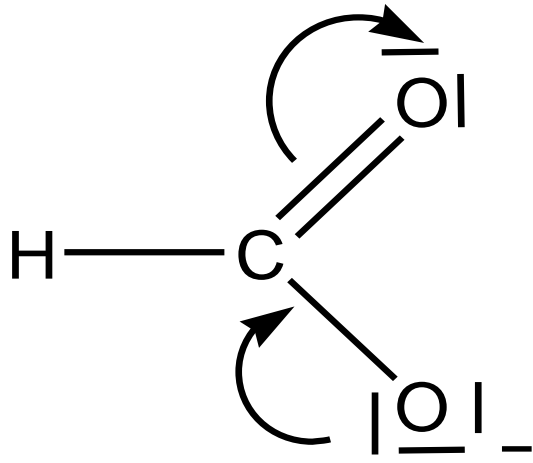
Exemple de l'ion méthanoate HCOO^-



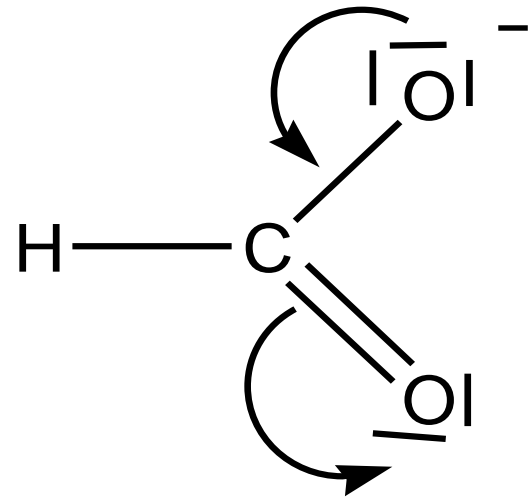
La théorie prévoit **2** liaisons CO de longueurs différentes:

CO simple: **1,46 Å** et CO double : **1,25 Å**

La valeur expérimentale est unique et vaut **1,27 Å**



Forme 1



Forme 2

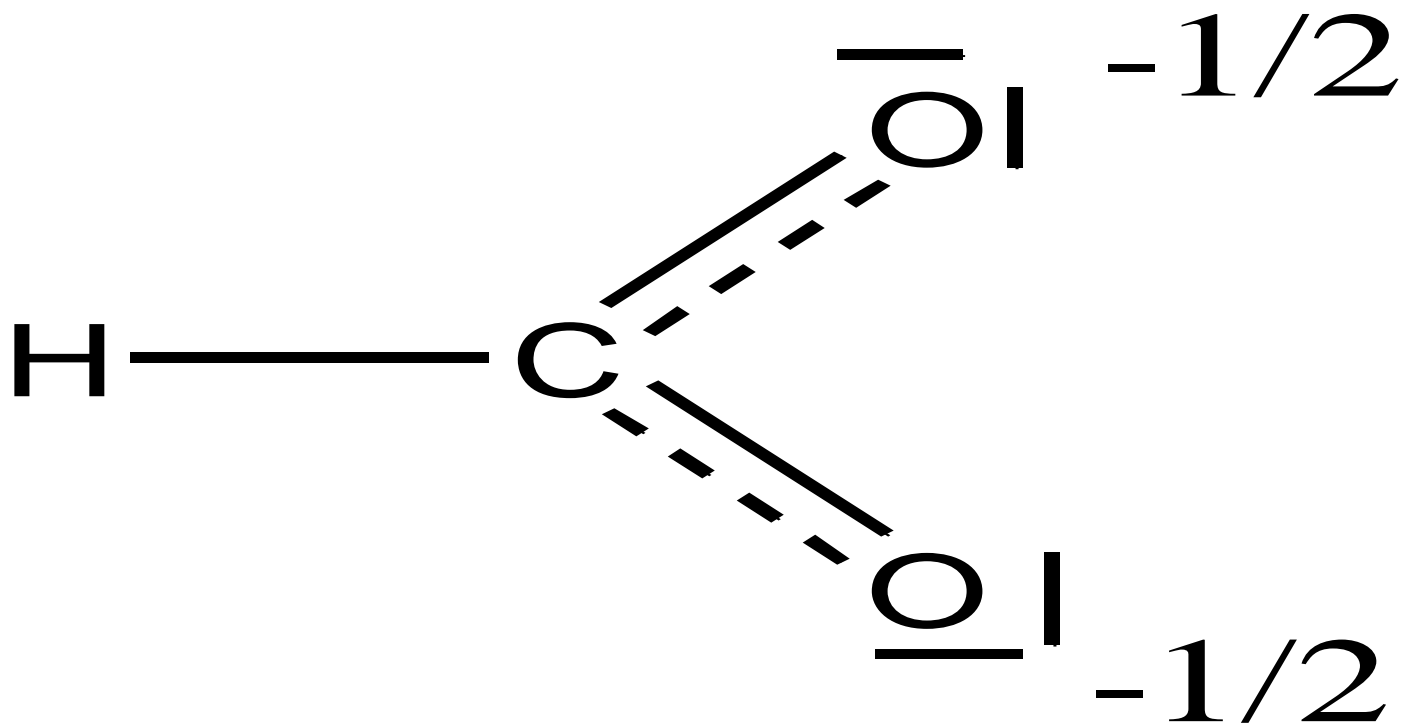
Les structures (1) et (2) sont dites formes limites ou formes mésomères ou encore structures de résonance .

On passe simplement d'une forme à l'autre par déplacement de doublets électroniques.

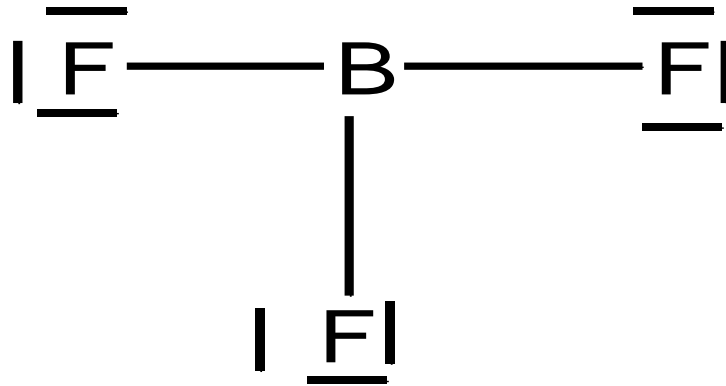
Aucune forme mésomère n'a de sens physique, elles doivent être envisagées **ensemble.**

La structure réelle est, en quelque sorte, **une moyenne pondérée des formes mésomères appelée **hybride de résonance**.**

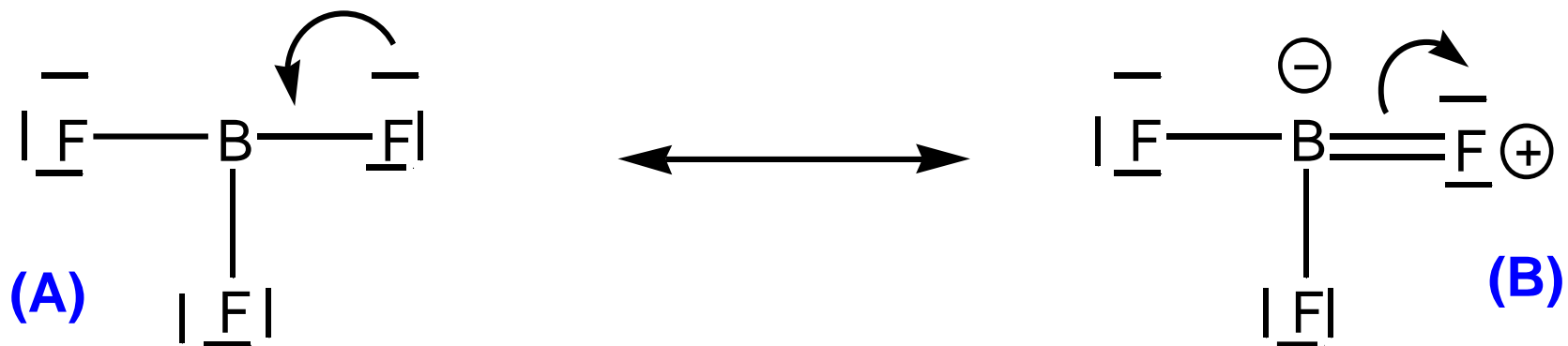
Hybride de résonance de l'ion HCOO^-



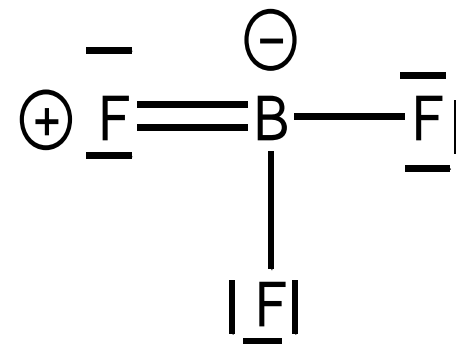
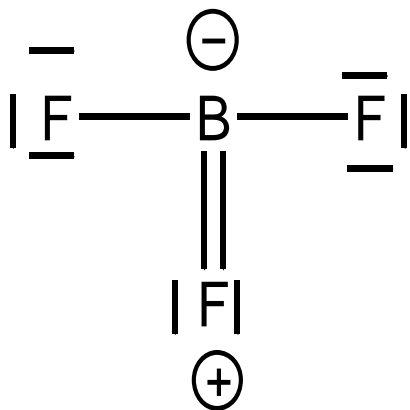
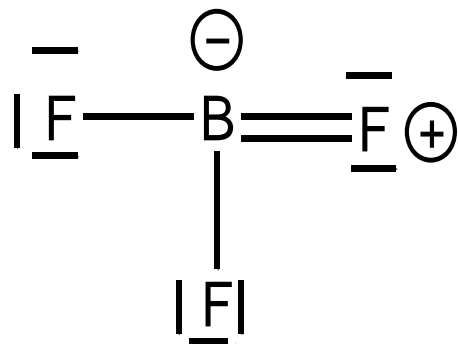
Exemple de $\underline{\text{BF}}_3$



Le respect de la règle de l'octet est particulièrement important pour les atomes de la 2^{ème} période. On peut améliorer la représentation par déplacement d'un doublet libre du fluor pour faire une liaison supplémentaire



La forme B existe sous 3 formes
mésomères équivalentes :



Le modèle de Lewis présente quelques insuffisances dans la description des liaisons chimiques:

-Molécule O₂ paramagnétique au lieu de diamagnétique: $\text{O}=\text{O}$

-Géométrie des molécules non prévue.

-Réactivité des gaz nobles non prévue (découverte dans les années 1960)

Le modèle quantique de la liaison covalente, basé sur la **théorie des orbitales moléculaires, vient pallier ces insuffisances.**

Cette théorie ne sera pas abordée ici.

Les charges présentes dans les milieux matériels n'occupent pas les mêmes régions de l'espace. Cette **distribution inhomogène des charges** permet de rendre compte des interactions entre deux molécules, ou entre un ion et une ou plusieurs molécules.

Cela est essentiel pour expliquer les forces intermoléculaires, la cohésion des phases liquides, certaines propriétés des solvants et la solvatisation des ions.

1-5-Liaison polarisée et moment dipolaire

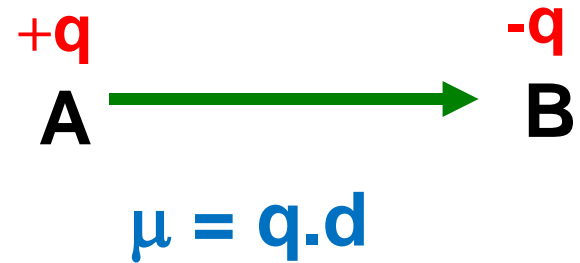


Si l'électronégativité des deux atomes est très différente la liaison va être polarisée.

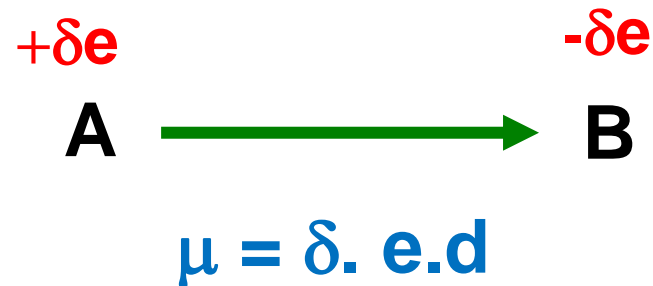
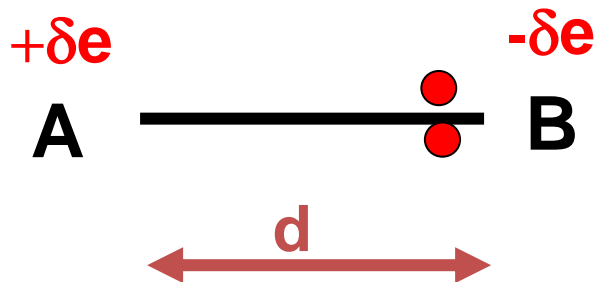
L'atome le plus électronégatif va attirer le doublet de liaison vers lui.

Des **charges partielles** vont apparaître.
D'où la création d'un **dipôle électrique**.

Un dipôle électrique est caractérisé par son **moment dipolaire**



Il en va de même pour une **liaison polarisée**



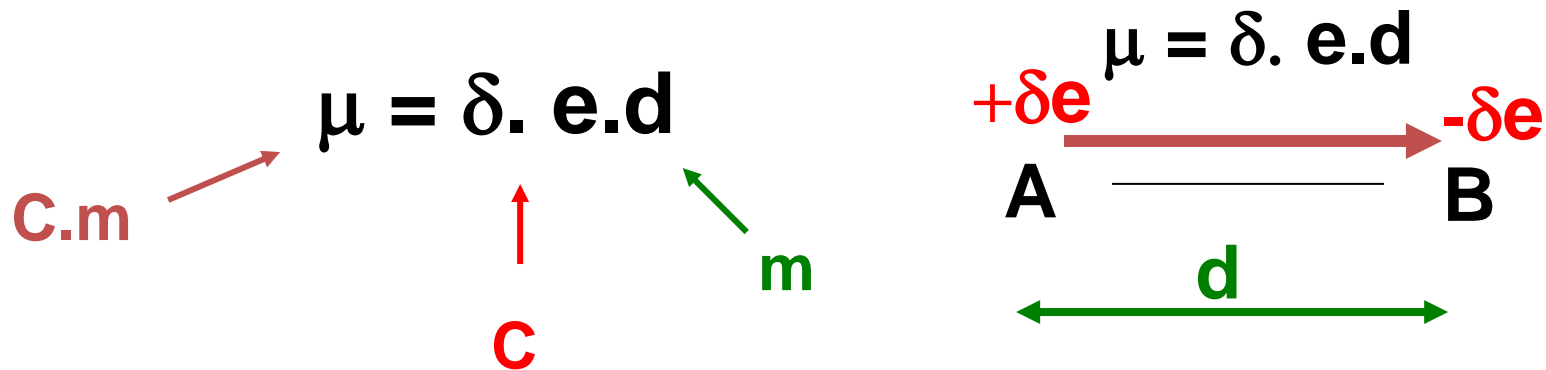
Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle

Direction : celle de la liaison

Sens : en convention chimiste,

du pôle + vers le pôle -

Module ou intensité : $\mu = \delta \cdot e \cdot d$

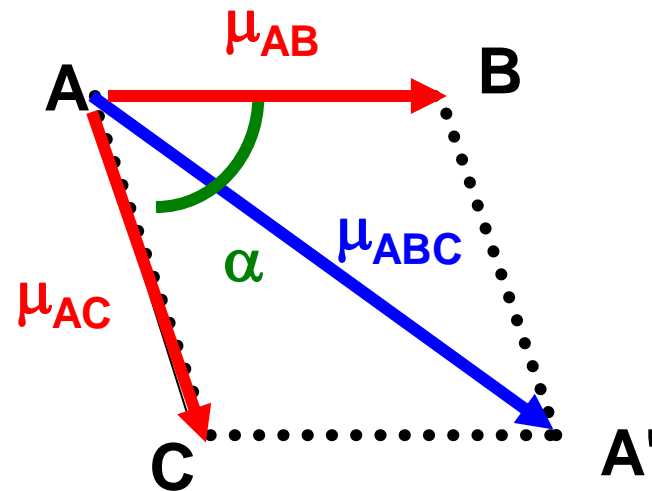


Unité légale : le **C.m** (coulomb.mètre)

Unité usuelle: le Debye : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

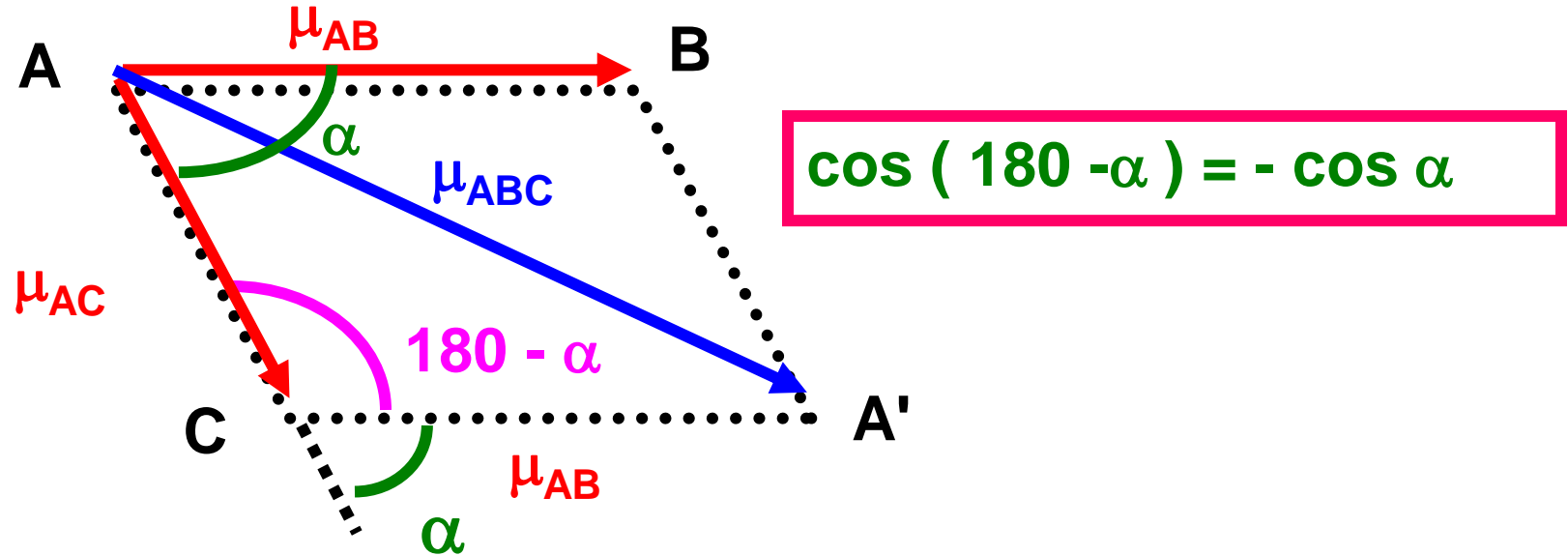
Molécules polyatomiques

Les moments dipolaires de chaque liaison s'ajoutent vectoriellement.



Leur résultante est le moment dipolaire global de la molécule.

Moment dipolaire global



Théorème de Pythagore généralisé dans le triangle ACA '

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos (180 - \alpha)$$

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos \alpha$$

$$\mu_g^2 = 2\mu^2 (1 + \cos \alpha) \quad , \text{ si 2 liaisons sont identiques}$$

Influence de la géométrie moléculaire sur les moments dipolaires globaux

La présence de liaisons polarisées n'implique pas l'existence d'un moment dipolaire global de la molécule, en effet les moments dipolaires des liaisons peuvent s'annuler les uns les autres pour des raisons géométriques.

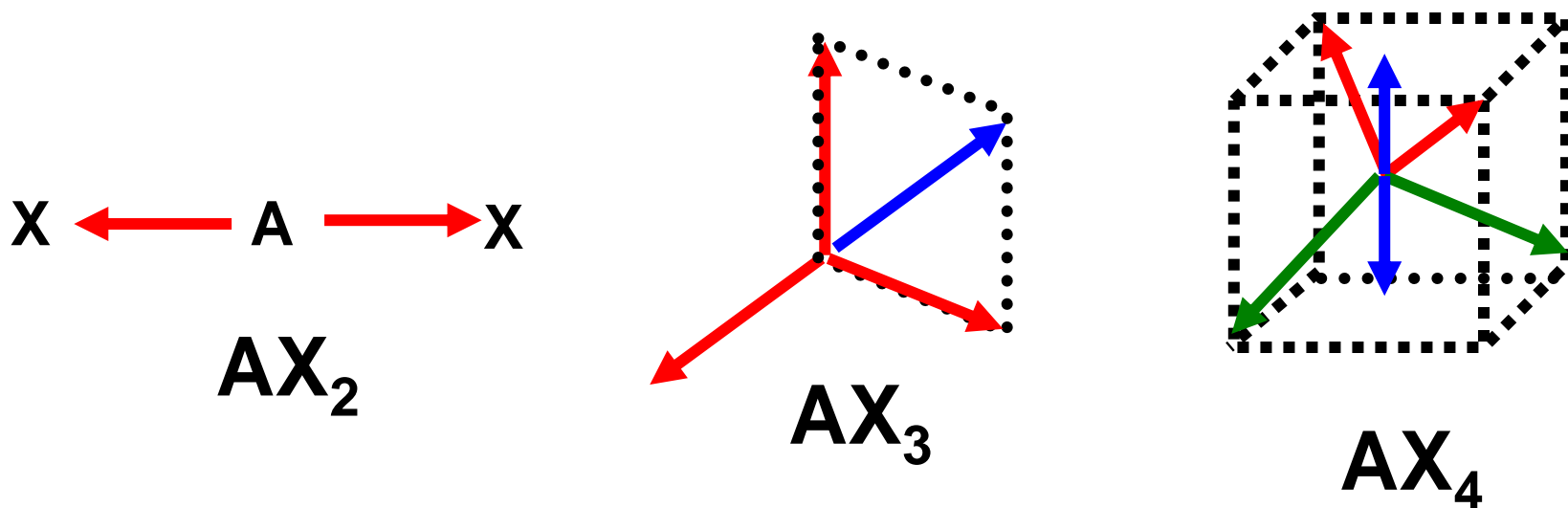
Exemple

Les molécules linéaires symétriques de type AX_2 ne posséderont pas de moment dipolaire puisque les moments des liaisons s'annulent mutuellement.

Il en sera de même pour les molécules symétriques de type AX_3 ou AX_4

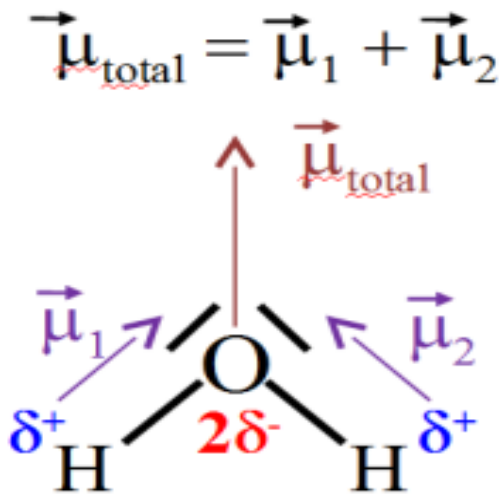
La valeur nulle du moment dipolaire peut assez facilement se voir graphiquement.

On peut aussi la vérifier par le calcul.



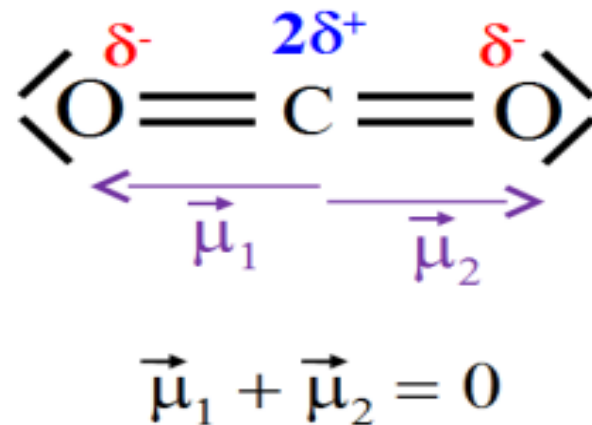
Si le moment dipolaire total est nul, la molécule est dite **apolaire**, dans le cas contraire, elle est dite **polaire**.

H₂O
molécule polaire



O plus électronégatif que H

CO₂
molécule apolaire



O plus électronégatif que C

Forme géométrique des molécules : théorie de Gillespie

Cette théorie est développée dans les années 1960 par le Canadien **Gillespie.**

Elle donne la **forme spatiale** des molécules.

Pour un atome A donné, toutes les paires électroniques liantes ou non liantes (et éventuellement les électrons célibataires) s'arrangent à la surface d'une sphère centrée sur A, de telle sorte qu'elles occupent des positions qui minimisent les répulsions électrostatiques mutuelles.

**Théorie VSEPR (Valence Shell
Electron Pair Repulsion)**

**Théorie RPECV (Répulsion des Paires
Electroniques de la Couche
de Valence)**

Formule VSEPR d'un composé



m = nombre d'atomes **X** liés à l'atome central **A**

n = nombre d'entités non liantes **E**
(doublet libre ou électron célibataire)
situés sur l'atome central.

A un couple de valeurs **(m, n)** , correspond une forme moléculaire bien précise.

La détermination des nombres **m** et **n** se fait à partir des **représentations de Lewis**.

Type	Géométrie moléculaire
AX_1	Linéaire
$AX_2E_0 (AX_2)$	Linéaire
AX_2E_1	Coudée (ou en V)
AX_2E_2	Coudée (ou en V)
AX_2E_3	Linéaire
$AX_3E_0 (AX_3)$	Triangle (plan)
AX_3E_1	Pyramide trigonale
AX_3E_2	Forme en T
$AX_4E_0 (AX_4)$	Tétraèdre
AX_4E_1	Balançoire (ou tétraèdre irrégulier)
AX_4E_2	Carré (plan)
$AX_5E_0 (AX_5)$	Bipyramide trigonale
AX_5E_1	Pyramide à base carrée
$AX_6E_0 (AX_6)$	Octaèdre

Exemples

On donne les composés suivants:

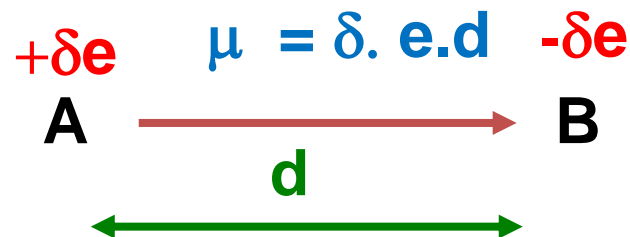


1-Déterminer les formes géométriques des composés.

2-Préciser pour chaque composé s'il possède un moment dipolaire.

ionicité des liaisons

La détermination de l'ionicité nécessite la connaissance du moment dipolaire de liaison et de la longueur de celle-ci.



$$\mu = \delta \cdot e \cdot d \quad \text{soit} \quad \delta = \mu / e \cdot d$$

- Si $0 < \delta < 1$, alors la liaison est dite **polarisée** (ou partiellement ionique) et le moment dipolaire est expérimental : $\mu_{\text{exp}} = \delta e d$
- Si $\delta = 1$, la liaison est **purement ionique** et le moment dipolaire est théorique : $\mu_{\text{th}} = e d$
- Si $\delta = 0$, la liaison est **purement covalente** et $\mu = 0$.

La mesure du moment dipolaire expérimental permet de calculer l'ionicité de la liaison :

$$\delta = \frac{\mu_{\text{exp}}}{e \cdot d} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{th}}}$$

L'ionicité exprimée en pourcentage est appelée **pourcentage ionique** ou **degré d'ionicité**.

2-Forces intermoléculaires ou forces de Van der Waals; liaison hydrogène

2-1-Types d'interactions de Van der Waals

Les forces intermoléculaires ou **forces de Van der Waals** sont les forces qui agissent entre les molécules ou les atomes et les maintiennent rapprochés les uns des autres.

Ces forces sont responsables de la cohésion des liquides et des solides.

Elles sont de différentes natures et peuvent être classées en trois groupes.

- **Interactions entre dipôles instantanés ou forces de dispersion de London**

Ce sont des forces d'attraction de courte durée dues au mouvement constant des électrons au sein des molécules.

- **Interactions entre dipôles permanents ou forces de Keesom**

Ce sont les forces d'attraction entre les pôles positifs et négatifs des molécules qui présentent un moment dipolaire permanent (molécules polaires)

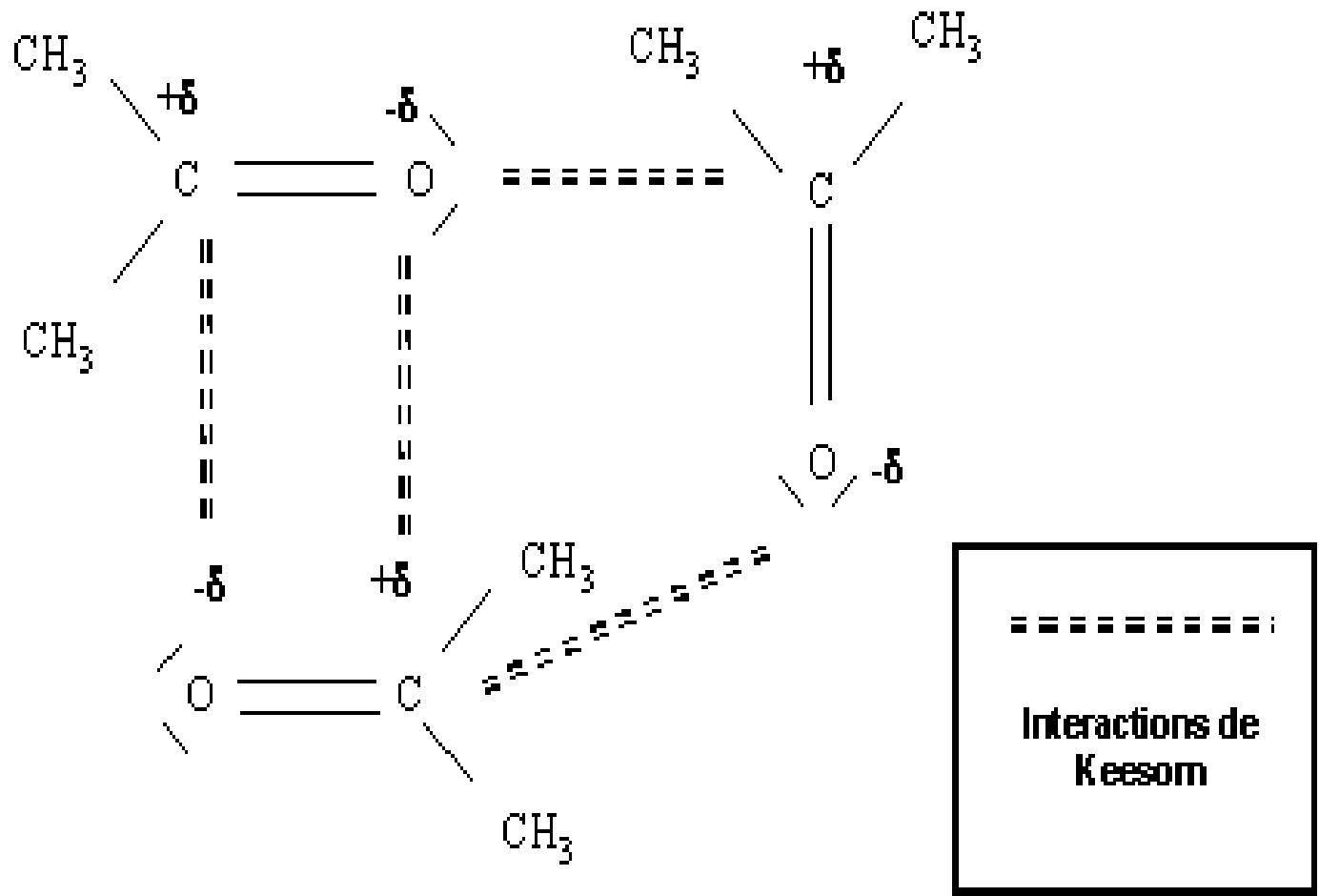
Par exemple :

le butane ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$) et l'acétone ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$) ont des masses molaires identiques mais des points d'ébullition et de fusion très différents.

Butane : $T_f = - 138 \text{ °C}$ et $T_{eb} = - 0,5 \text{ °C}$;

Acétone : $T_f = - 95 \text{ °C}$ et $T_{eb} = + 56 \text{ °C}$

Comment expliquer ces différences ?



Schématisation des forces de Keesom dans l'acétone

Il faut fournir plus d'énergie (chaleur) pour passer du solide au liquide dans l'acétone car il faut rompre les interactions de Keesom

▪ Interactions dipôle permanent - dipôle induit : forces de Debye

Ce sont les interactions entre des molécules possédant un moment dipolaire permanent et des molécules non polaires

Les molécules polaires peuvent provoquer l'apparition d'un moment dipolaire au sein d'une molécule naturellement apolaire

La molécule apolaire qui voit sa distribution électronique perturbée est dite **polarisable.**

Le nuage électronique des molécules, sensible à la présence d'un champ électrique externe est dit **polarisable.**

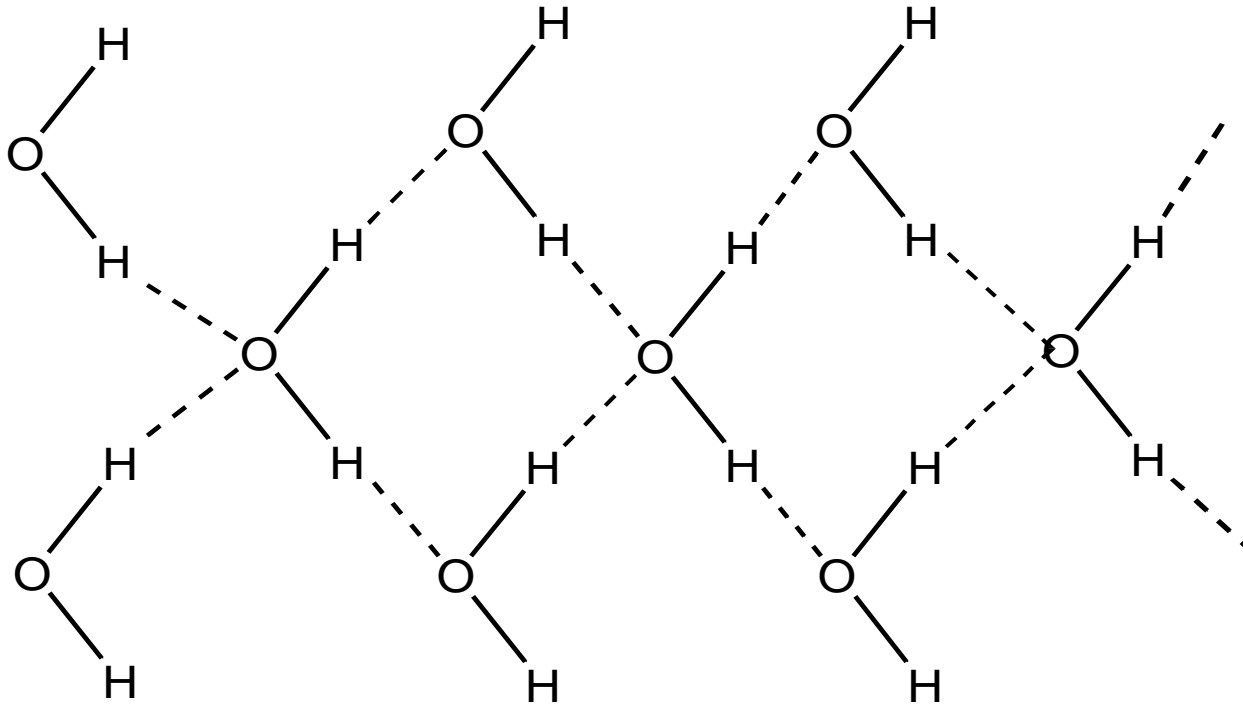
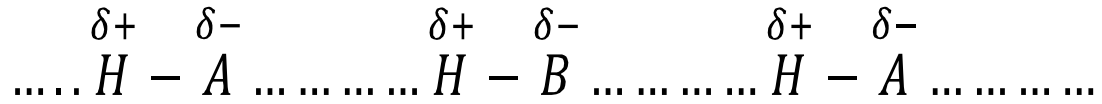
2-2-La liaison hydrogène

C'est la force d'attraction entre un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif et un autre atome électronégatif voisin.

La liaison hydrogène (**ou pont hydrogène**) est un **type particulier d'interaction dipôle-dipôle.**

Elle se manifeste essentiellement dans les molécules comportant des atomes d'hydrogène liés à des atomes très électronégatifs F, O, N

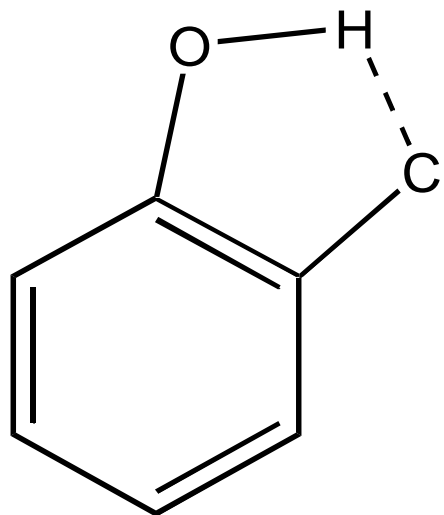
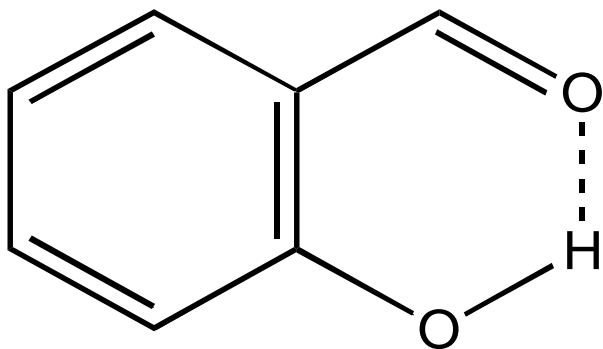
Les liaisons O-H, N-H et F-H sont très polaires. Il en résulte des attractions remarquablement fortes



Réprésentation schématique des liaisons hydrogène dans l'eau

Liaisons hydrogènes intramoléculaires

- Se produit si la géométrie moléculaire est favorable.
- Se fait **entre deux atomes appartenant à la même molécule.**



**Exemple de liaisons hydrogènes intramoléculaires :
Aldéhyde salicylique et orthochlorophénol**

2-3-Ordres de grandeur énergétiques

Energies de Keesom E_K , Debye E_D et London E_L en kJ/mole pour quelques espèces à température ambiante

espèce	E_K	E_D	E_L
Cl ₂	0	0	49,5
CH ₄	0	0	17,2
Ar	0	0	8,5
CO	= 0	0,01	8,7
HI	0,03	0,11	25,8
HBr	0,7	0,50	21,9
HCl	3,3	1,0	16,8
NH ₃	13,3	1,5	14,7
H ₂ O	36,3	1,9	9,0

Dans les molécules très **polaires** comme **H₂O**, les **interactions de Keesom** sont prépondérantes.

Dans les molécules **non polaires** ainsi que dans les **gaz rares**, c'est la **dispersion** seule qui assure la cohésion des molécules.

L'énergie de la liaison hydrogène varie entre 10 à 50 kJ.mol⁻¹ .

Elle est nettement plus faible que l'énergie d'une liaison covalente usuelle, mais beaucoup plus importante que celle des interactions de Van der Waals.

3-Solvants moléculaires

Un **solvant** est une substance, le plus souvent liquide, qui a le pouvoir de dissoudre d'autres substances. Les molécules de solvant exercent leur action en interagissant avec les molécules de soluté et en les entourant. C'est la **solvatation**.

3-1 Rôle et caractéristiques d'un solvant

Le rôle du solvant:

- dissoudre les réactifs intervenant dans une réaction chimique et à permettre la rencontre des molécules réagissantes;**
- être utilisé dans un objectif de purification et d'isolement d'un produit.**

Les caractéristiques physiques du solvant pour une solvatisation efficace:

- **la permittivité relative ϵ_r**
- **le moment dipolaire**
- **l'aptitude à établir des liaisons hydrogène.**

Permittivité relative

Plus la **permittivité relative ϵ_r** est élevée, plus l'interaction d'attraction mutuelle entre deux ions de signe opposé est faible, et plus il est probable de rencontrer dans le solvant considéré des ions libérés de leur contre-ion.

Les solvants pour lesquels les ions ont gagné leur autonomie compte tenu de la faible interaction d'attraction mutuelle sont dits **dissociants**

Dans les solvants de **faible constante ϵ_r** , les ions sont rencontrés sous forme de paires d'ions de type $A^{m+}B^{m-}$ en raison d'**une importante interaction** d'attraction mutuelle.

Les solvants dans lesquels existent des paires d'ions non séparées sont dits **non dissociants**.

Moment dipolaire

Dans certaines molécules, la présence de liaisons polarisées et la géométrie des molécules peuvent faire apparaître une différence de localisation des barycentres des charges : la molécule présente alors un **moment dipolaire**.

C'est une caractéristique importante de la molécule, intervenant dans les interactions.

Solvants protiques

Un solvant **protique** est un solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de protons H^+ (possédant un atome d'hydrogène H polarisé positivement).

Un solvant **aprotique** ne possède pas cette propriété.

Ainsi, l'eau, les alcools ou les acides carboxyliques sont des solvants protiques.

Les solvants protiques établissent des liaisons hydrogène, notamment avec les anions éventuellement présents dans le milieu, leur assurant une bonne solvatation

3-2- Miscibilité ou non-miscibilité de deux solvants

Solubilisation et miscibilité

Plus les molécules d'un soluté peuvent donner d'interactions avec celles d'un solvant et plus grande sera la solubilité dans ce solvant.

Il en est de même pour la miscibilité entre deux liquides.

**On regroupe les solvants en 3 familles :
les protiques polaires, les aprotiques
polaires et les aprotiques apolaires.**

Exemples

Solvants protiques polaires

eau; méthanol

Solvants aprotiques polaires

acétone; diméthylformamide

Solvants aprotiques apolaires

hexane; toluène

**Deux solvants de la même famille
sont miscibles, deux solvants de
famille différentes sont
partiellement miscibles s'ils
partagent une propriété, non
miscibles sinon.**

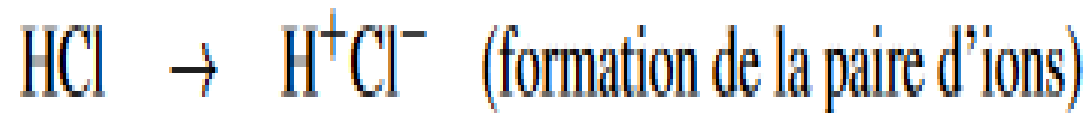
3-3-Dissolution d'un composé, solvatation

Dissolution dans le solvant eau,
hydratation

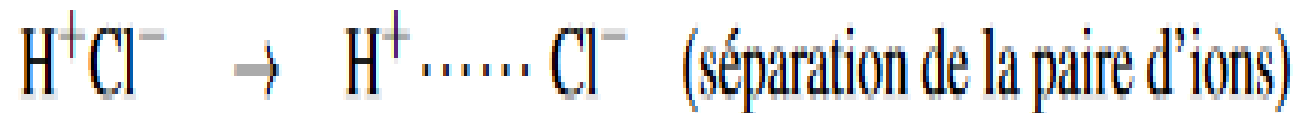
La mise en solution aqueuse de composés possédant des liaisons partiellement ioniques (par exemple H–Cl possédant un fort caractère $+ \delta$ sur l'atome d'hydrogène et un fort caractère $- \delta$ sur l'atome de chlore) s'effectue en trois étapes successives:

- **étape d'ionisation : création d'une paire d'ions ;**
- **étape de dissociation : séparation de la paire d'ions ;**
- **étape de solvatisation : établissement d'interactions attractives stabilisantes entre les ions et le solvant (hydratation dans le cas de l'eau).**

- ionisation :



- dissociation :



- solvation :



3-4-Choix d'un solvant, chimie verte

Le concept de **chimie verte** a été développé au début des années 1990. Il s'agit d'une **chimie soucieuse de l'environnement et du développement durable**.

Ses principes consistent à économiser au maximum les ressources, à minimiser les rejets, et à bannir les substances toxiques ou potentiellement néfastes pour l'environnement.

La chimie verte propose de réaliser un maximum de réactions dans le solvant eau ou en absence de solvant.

Exemple:

Le **2-méthyltétrahydrofurane** combine les propriétés chimiques du THF (tétrahydrofurane) et du toluène. Il est issu de sources renouvelables (sucre de canne) mais présente une alternative au THF qui est un dérivé pétrochimique.



CONCLUSION

- Le modèle de Lewis a permis de décrire les entités chimiques moléculaires.
- Par la suite, leur forme géométrique a été prévue à l'aide de la méthode V.S.E.P.R. proposée par R.J. Gillespie.
- Cette forme géométrique est importante dans la détermination du moment dipolaire d'une molécule (mesure de polarité).
- La polarité ou la non polarité d'une molécule est une notion essentielle dans l'interprétation des propriétés physiques des molécules et solvants, basées sur les interactions intermoléculaires et intramoléculaires.
- L'utilisation des solvants doit se faire dans le cadre de la chimie verte.