

## Chapitre 4 – Forces Intermoléculaires et solvants

### Introduction

Afin de décrire la matière, nous avons vu la structure électronique des atomes avec les orbitales atomiques, puis la structure électronique d'édifices moléculaires.

Nous avons vu que deux atomes peuvent former une liaison covalente d'une énergie de l'ordre de 200 – 300  $\text{kJ.mol}^{-1}$

Cependant la liaison covalente ne permet pas d'expliquer de nombreux faits expérimentaux :

Existence de cristaux moléculaire : la réaction  $\text{H}_2(\text{cristal}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$  ne nécessite que 1,2  $\text{kJ.mol}^{-1}$  (on est loin de l'énergie d'une liaison covalente).

Composés d'insertion : un gaz se loge dans un solide cristallisé (c'est un clathrate). Par exemple, qu'est-ce qui explique la stabilité de l'édifice  $\text{Kr}(\text{H}_2\text{O})_6$  (pourquoi Kr reste-t-il) ?

Etude des gaz réels : on décrit les gaz parfaits, mais aussi réels avec l'équation

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = RT$$

Etat physique des dihalogènes : pourquoi  $\text{F}_2(\text{g})$ ,  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $\text{Br}_2(\text{l})$ ,  $\text{I}_2(\text{s})$  ?

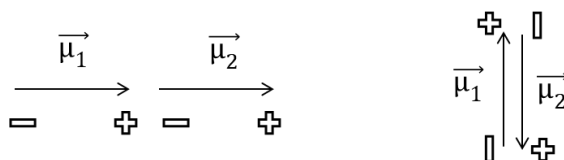
⇒ Il existe d'autres forces qui diffèrent de la liaison covalente

### I. Les forces de van der Waals

#### 1. Nature des forces

##### a. Interaction de Keesom

Interaction dipôle-dipôle : on met en présence deux molécules présentant un moment dipolaire permanent  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$ . Ces dipôles s'orientent de façon à minimiser leur énergie d'interaction : les pôles + et – s'attirent



L'énergie d'interaction mise en jeu est l'énergie de Keesom.

$$E_K = -\frac{K_K}{r^6},$$

$K_K$  est une constante dépendant de la température et de  $\mu_0$  ;  $r$  est la distance entre les molécules.

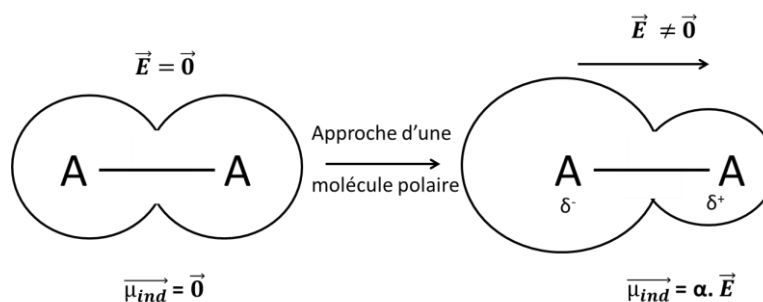
$E_K$  est comprise entre 0 et 40  $\text{kJ.mol}^{-1}$

**Origine du signe « - »** : la référence est le cas où  $r \rightarrow +\infty$  donc  $E_K = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . L'interaction étant stabilisante,  $E_K$  est négatif.

##### b. Interaction de Debye

Une molécule de moment dipolaire  $\vec{\mu}$  crée en son voisinage un champ électrique  $\vec{E}$  qui peut déformer le nuage électronique des molécules qui l'entourent. Cela entraîne la création d'un moment dipolaire induit  $\vec{\mu}_{ind}$  sur ces molécules.

Exemple :



Interaction dipôle-dipôle induit :

L'interaction entre le dipôle d'une molécule polaire et le dipôle induit d'une molécule voisine a une énergie de la forme

$$E_D = -\frac{K_D}{r^6},$$

$K_D$  est une constante positive qui augmente avec  $\|\vec{\mu}\|$  et la polarisabilité de la molécule en interaction.  $E_D$  est comprise entre 0 et 10 kJ.mol<sup>-1</sup>.

La stabilité de Kr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> ne peut être expliquée par l'interaction de Keesom étant donné que Kr est apolaire. C'est l'interaction des molécules d'eau (polaires) avec Kr qui permettent la stabilisation par interaction de Debye.

### c. Interaction de London

Les deux interactions précédentes n'expliquent pas les écarts des gaz nobles aux lois des gaz parfaits, ni la stabilité des édifices de molécules apolaires type H<sub>2</sub>.

Si l'on considère les corps purs simples O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, X<sub>2</sub> (dihalogènes), ils sont apolaires. Ces composés peuvent exister à l'état gazeux, liquide et solide. Par exemple O<sub>2</sub> devient liquide à -183°C, Ne devient liquide à -246°C.

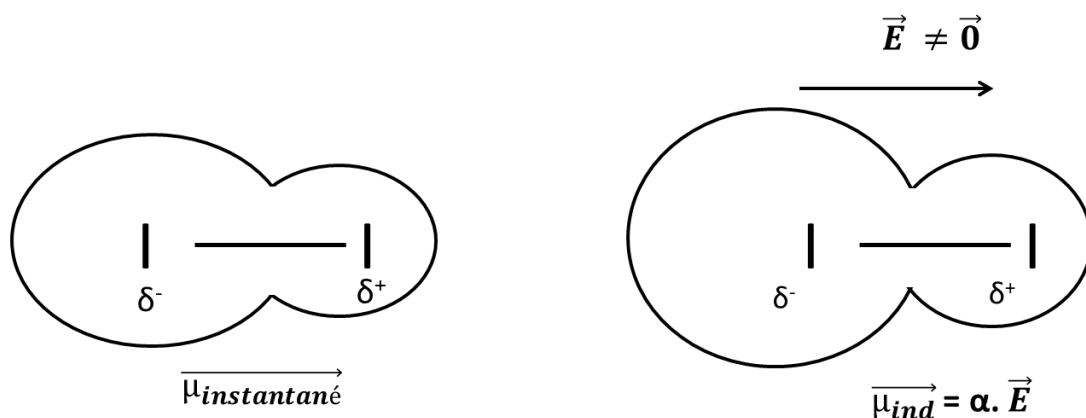
D'où vient la cohésion qui explique une stabilité possible pour l'état liquide ?

Les interactions de Keesom et Debye ne peuvent pas être invoquées car il n'y a pas de polarité.

⇒ Existence d'un autre type d'interaction.

C'est London, en 1930, qui l'interpréta par la mécanique quantique dans le cas de H<sub>2</sub>.

Au sein d'une molécule (ou atome) apolaire, les barycentres G<sup>+</sup> et G<sup>-</sup> des charges + et - sont en moyenne confondus. Mais les électrons sont en permanence en mouvement, si bien que leur position à un instant donné peut donner une distribution spatiale non uniforme : **il y a création d'un dipôle instantané.**



Déformation du nuage électronique de I<sub>2</sub> => création d'un dipôle instantané

Polarisation d'une molécule de I<sub>2</sub> voisine => création d'un moment dipolaire induit qui s'aligne avec le dipôle instantané

L'interaction entre un dipôle induit et un dipôle instantané est attractive, avec une énergie

$$E_L = -\frac{K_L}{r^6}$$

$K_L$  est une constante qui augmente avec la polarisabilité (donc avec le volume) de la molécule.

$E_L$  est comprises entre 10 et 50 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Il existe toujours une interaction de London entre les molécules, car toute molécule a une polarisabilité non nulle.

## 2. Bilan des forces de van der Waals

Les trois effets présentés conduisent à une énergie potentielle d'attraction

$$E_{att} = E_K + E_D + E_L = -\frac{A}{r^6}$$

Remarque : cette énergie potentielle peut être associée à une force attractive variant en  $-1/r^7$

L'importance de ces interactions est variable selon la nature de la molécule/atome : voici un comparatif des interactions (en kJ.mol<sup>-1</sup>)

Espèce	$E_K$	$E_D$	$E_L$
<b>Très polaire</b> H <sub>2</sub> O	36,3	1,9	9,0
<b>Polaire</b> HCl	3,3	1,0	16,8
<b>Peu polaires</b> CO	5,7.10 <sup>-4</sup>	0,011	12,9
HI	0,07	0,3	73,1
<b>Non polaires</b> He	0	0	0,2
Ar	0	0	8,5

Excepté pour les molécules très polaires, l'interaction de London est toujours la plus importante.

## 3. La liaison de van der Waals

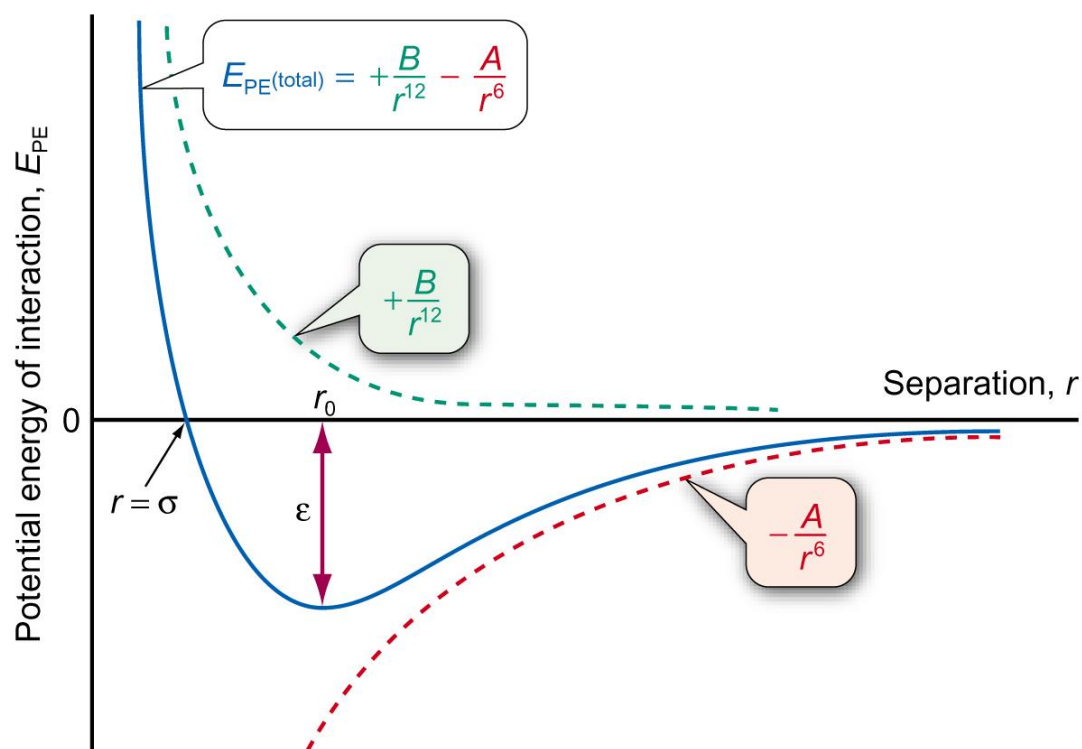
Si on ne considère que les forces attractives présentées jusqu'ici, les molécules s'attireraient jusqu'à ce qu'il y ait interpénétration des nuages électroniques. A très courte distance, il faut tenir compte d'une interaction répulsive électron-électron :

$$E_{rep} = \frac{B}{r^n}$$

$r$  est la distance intermoléculaire,  $n$  un entier naturel,  $B$  une constante positive.

Lennard-Jones proposa  $n=12$ .

Ces interactions peuvent être représentées par un diagramme de potentiel de Lennard-Jones :



On observe un minimum, qui correspond à la distance d'équilibre  $r_{eq}$  à laquelle deux molécules en interaction vont se positionner. On définit ainsi le rayon de van der Waals des deux molécules comme étant égal à  $r_{eq}/2$ .

**On retiendra l'ordre d'énergie d'une liaison de van der Waals :  $\sim 5$  à  $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$**

#### 4. Conséquence sur les propriétés physiques

Pour passer de l'état solide à l'état liquide, il faut rompre des forces de cohésion intermoléculaires. Il en va de même pour le passage de l'état liquide à gazeux (même si ces forces sont bien plus faibles).

Plus les interactions de van der Waals sont importantes, plus les températures de changement d'état sont importantes.

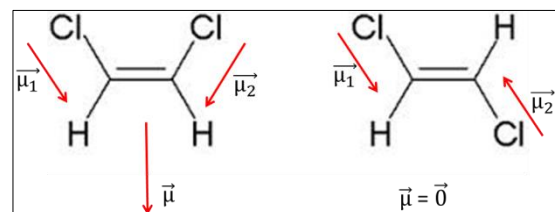
#### Influence de la polarisabilité

Les dihalogènes étant apolaires, seule l'interaction de London intervient. Le facteur à prendre en compte est donc la polarisabilité, qui augmente avec le volume. Ainsi, dans la famille des halogènes, en descendant dans la colonne (F puis Cl puis Br puis I) les interactions de London seront plus fortes. Cela permet d'interpréter l'état physique des dihalogènes à température ambiante.

	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
<b>Tfus (°C)</b>	-102	-7	113
<b>Téb (°C)</b>	-34	59	185

#### Influence de la polarité

Voici les deux isomères du 1,2-chloroéthène (Z à gauche, E à droite). L'interaction de London est la même pour les deux (volumes similaires). L'isomère Z par contre possède un moment dipolaire non nul, il peut faire des interactions de Keesom et Debye. La température d'ébullition du Z est plus élevée ( $60^\circ\text{C}$ ) que le E ( $48^\circ\text{C}$ ).

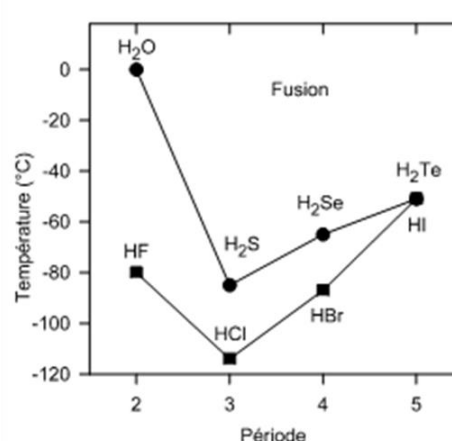
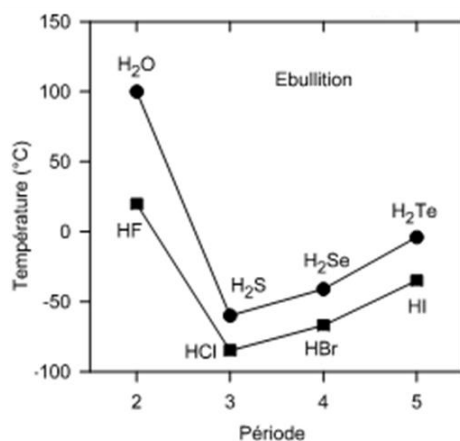


## II. La liaison hydrogène

### 1. Une nouvelle interaction intermoléculaire

La description des forces de van der Waals ne permet pas d'interpréter les interactions qui régissent certaines molécules, notamment lorsqu'un atome d'hydrogène H est lié à un atome très électronégatif (H-OR, H-X avec X un halogène, ou encore H-NR<sub>2</sub>).

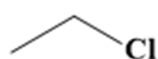
C'est le cas de de l'eau, l'ammoniac NH<sub>3</sub> ou l'acide fluorhydrique HF, pour lesquels on constate une température d'ébullition et de fusion anormalement élevée comparée à des composés similaires.



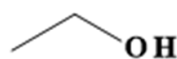
On peut s'intéresser aux forces de van der Waals en comparant le chloroéthane et le méthanol :

- D'une part, le chlore est plus volumineux que le groupement alcool OH, conférant une interaction de London plus importante au chloroéthane.
- D'autre part, le moment dipolaire étant plus élevé pour le chloroéthane, ce dernier présente des interactions de Keesom et Debye plus importantes.

⇒ On s'attend à observer une température d'ébullition plus importante chez le chloroéthane.



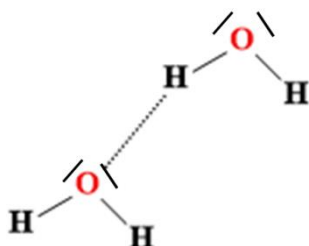
$\mu = 2,06 \text{ D}$   
Téb = 12°C



$\mu = 1,71 \text{ D}$   
Téb = 78°C

La température d'ébullition de l'éthanol est nettement plus élevée, du fait de la présence d'une liaison intermoléculaire plus importante : **la liaison hydrogène**.

Une liaison hydrogène s'établit entre un atome d'hydrogène porté par un atome très électronégatif (N, O ou F) et un autre atome B également très électronégatif (N, O ou F) porteur d'un doublet non liant.

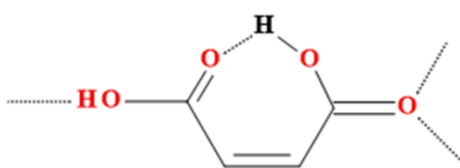


La liaison hydrogène est symbolisé par des tirets.

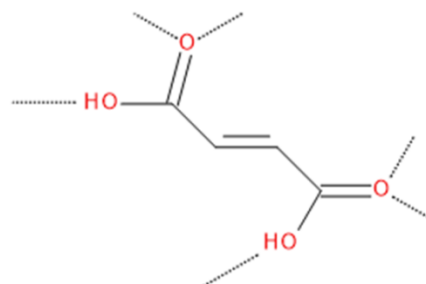
**On retiendra l'ordre de grandeur  $\sim 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour la liaison hydrogène**

## 2. Liaison hydrogène intramoléculaire

La liaison hydrogène peut s'établir de façon intermoléculaire, mais aussi en intramoléculaire si la molécule le permet.



Acide maléique (Téb = 130°C)



Acide fumarique (Téb = 287°C)

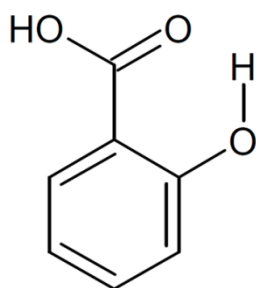
L'acide maléique possède un moment dipolaire non nul, contrairement à l'acide fumarique (même raisonnement qu'avec le chloroéthène et méthanol plus haut). Les interactions de Keesom et Debye sont donc plus importantes pour l'acide maléique. Au niveau des interactions de London, elles sont comparables (volumes des molécules similaires).

Sur la base des forces de van der Waals, l'acide maléique devrait donc présenter une température d'ébullition plus élevée. On observe cependant le contraire. On attribue cette différence à la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire chez l'acide maléique. Ainsi son isomère, l'acide fumarique, peut réaliser plus de liaison hydrogène intermoléculaires, expliquant la différence de température observée.

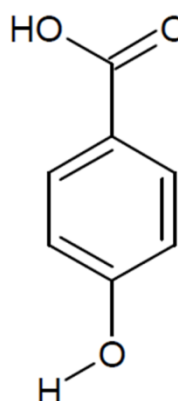
Une liaison hydrogène intramoléculaire empêche la formation de liaison hydrogène intermoléculaire, bridant le gain de cohésion dû aux liaisons hydrogènes intermoléculaires.

La présence de cette liaison peut aussi influencer les propriétés chimiques, notamment le pKa des couples acido-basiques.

Ainsi, les acides 2-hydroxybenzoïque et 4-hydroxybenzoïque possèdent les pKa suivants :



pKa = 3

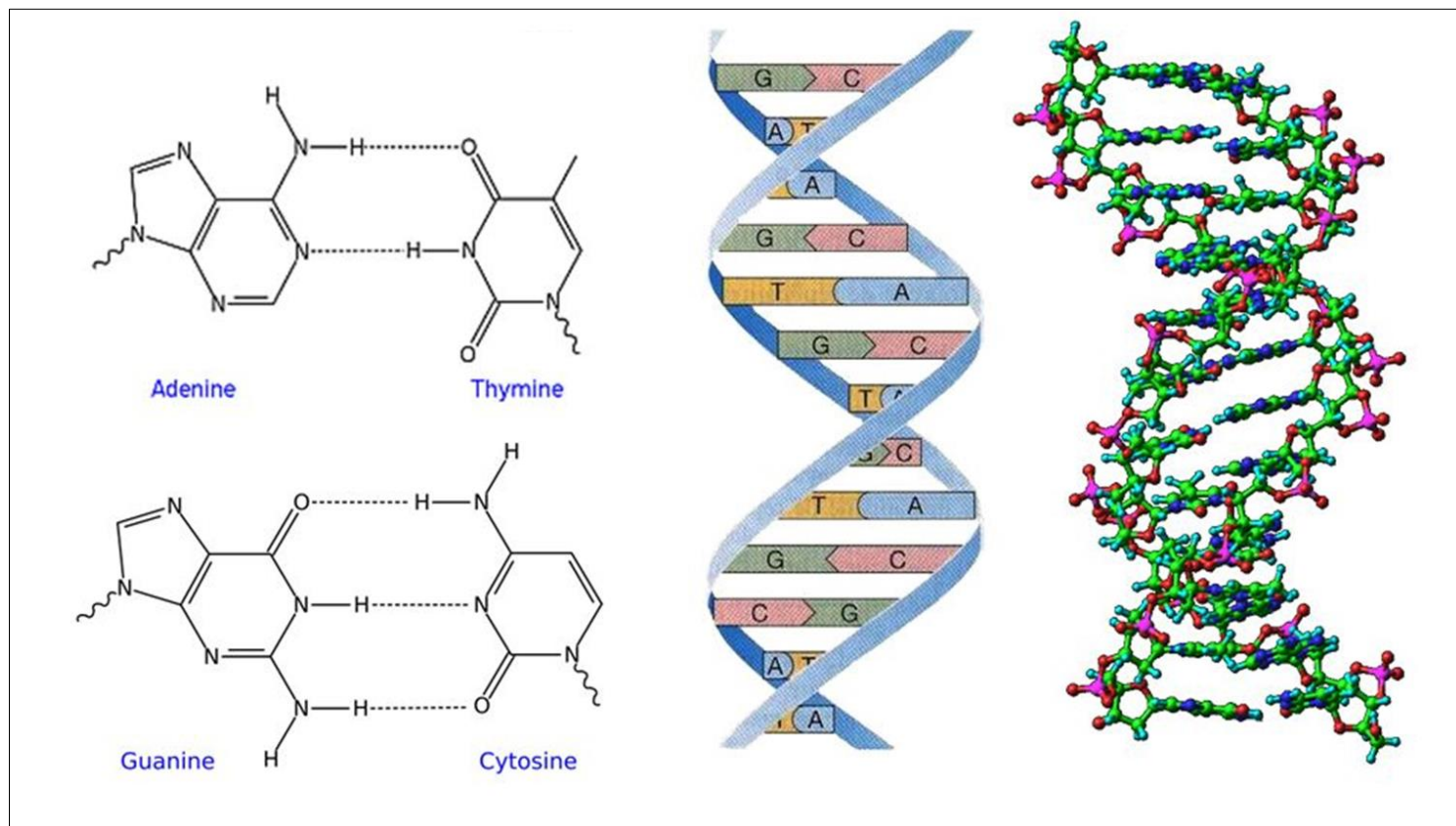


pKa = 4,6



### 3. Applications

#### Structure hélicoïdal de l'acide désoxyribonucléique (ADN)

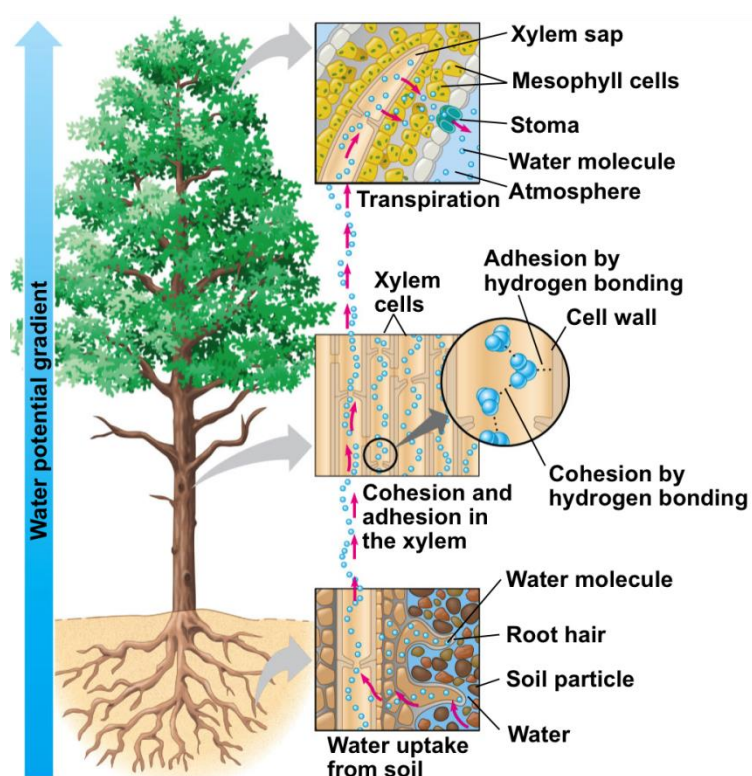


#### Nutrition chez les plantes

Comme toute espèce vivante, les plantes ont besoin d'eau pour vivre. Les feuilles, loin du sol, n'ont pas un accès direct à l'eau. Celle-ci sera puisée depuis le sol et remontera à travers la plante grâce à des canaux spécifiques.

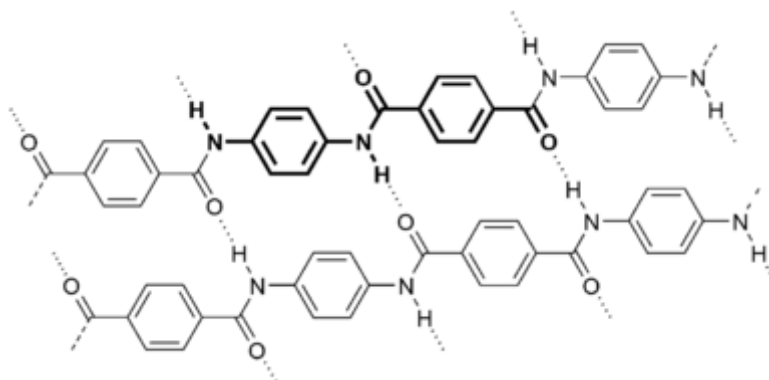
La cohésion de l'eau avec ces canaux est assurée par les liaisons hydrogènes.

De plus, grâce à son pouvoir de solvation, l'eau amène également des nutriments.



## Le Kevlar® (poly(p-phénylènetéréphtalamide))

C'est une fibre synthétique qui possède d'excellentes propriétés mécaniques. Sa rigidité lui provient d'un réseau de liaisons hydrogènes très important. Vous aurez l'occasion de revenir dessus dans l'étude de la relation structure propriété des molécules, en polymères.



### III. Solvants et soluté

On peut distinguer plusieurs types de solvants :

- Les **solvants moléculaires** : H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, acétone, ethanol, cyclohexane ...
- Les **solvants ioniques** : NaCl fondu, hexafluorophosphate d'ammonium
- Les **fluides supercritiques** : CO<sub>2</sub> supercritiques

Dans le cadre du programme, on se limitera à l'étude des solvants moléculaires.

#### 1. Définition

Le rôle initial du solvant est de permettre la dissolution des réactifs (qui sont alors nommés **solutés**) afin de les mettre en contact dans une même phase pour qu'ils puissent interagir.

Le solvant ne se limite pas qu'à cet utilisation, il sert également de fluide caloporteur, il peut être utilisé pour purifier (chromatographies) ou isoler (précipitation, extraction liquide-liquide).

Pour toutes ces utilisations. On dispose pour cela de plusieurs caractéristiques auxquelles on se réfère.

#### 2. Caractéristiques des solvants

##### Pouvoir dispersant

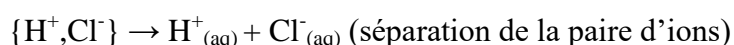
Le pouvoir dispersant du solvant est lié à sa **permittivité relative** (constante diélectrique)  $\epsilon_r$ .

Plus  $\epsilon_r$  est grand, plus la force électrostatique entre les ions (en  $1/\epsilon_r$ ) est faible et plus les ions se séparent facilement.

En effet, la permittivité relative intervient dans l'expression de l'énergie d'interaction entre deux ions situés à une distance  $r$ , de charge  $Z_1e$  et  $Z_2e$

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r}$$

Un solvant avec une permittivité relative élevée va donc dissocier les paires d'ions pour donner des ions libres



Il faut retenir la valeur de la constante diélectrique de l'eau, qui est élevée :  $\epsilon_r (H_2O) \sim 80$



## Polarité

On définit simplement la polarité d'un solvant par l'existence d'un moment dipolaire et sa norme.

Un solvant avec une polarité élevée sera capable de créer un champ électrique suffisant en son voisinage pour ioniser les molécules polarisables comme HCl. En effet, le fort caractère  $\delta^+$  sur H et  $\delta^-$  sur Cl entrainera la formation d'une paire d'ions au contact d'un solvant polaire :



Plus le moment dipolaire est important, plus la polarité est élevée, plus la formation de la paire d'ion sera facile.

On constate en général qu'un solvant très polaire est associé à une permittivité relative élevée (sans qu'apparaisse une corrélation simple) :

Solvant	$\mu$ (D)	$\epsilon_r$
Cyclohexane	0	2,0
Ether diéthylique	1,15	4,2
Acétate d'éthyle	1,78	6,0
Acétone	2,88	20,7
Ethanol	1,69	24,8
eau	1,85	78,5

On retiendra que les solvants polaires dissolvent les composés polaires, les apolaires les composés apolaires

$\Rightarrow$  Qui se ressemble s'assemble

Exemple :  $\text{I}_2(\text{s})$  apolaire est très soluble dans le cyclohexane (apolaire), peu soluble dans l'eau (très polaire)

## Proticité

Un solvant **protique** est capable de donner des protons  $\text{H}^+$ . Un solvant **aprotique** ne possède pas cette propriété.

Les solvants protiques peuvent établir des liaisons hydrogènes, c'est le cas de l'éthanol. Ainsi lorsqu'on le met dans l'eau, il établit des liaisons hydrogènes avec l'eau créant des interactions favorables entre ces deux espèces.

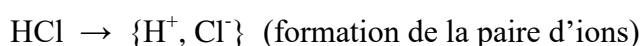
Deux solvants sont miscibles lorsqu'ils forment un mélange homogène (une seule phase). Autrement ils sont non miscibles.

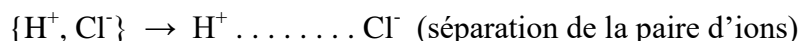
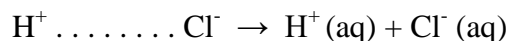
## 3. Dissolution dans l'eau

Il est très rare d'observer de l'eau totalement pure, cela est dû aux excellentes propriétés de dissolution et de solvation de l'eau.

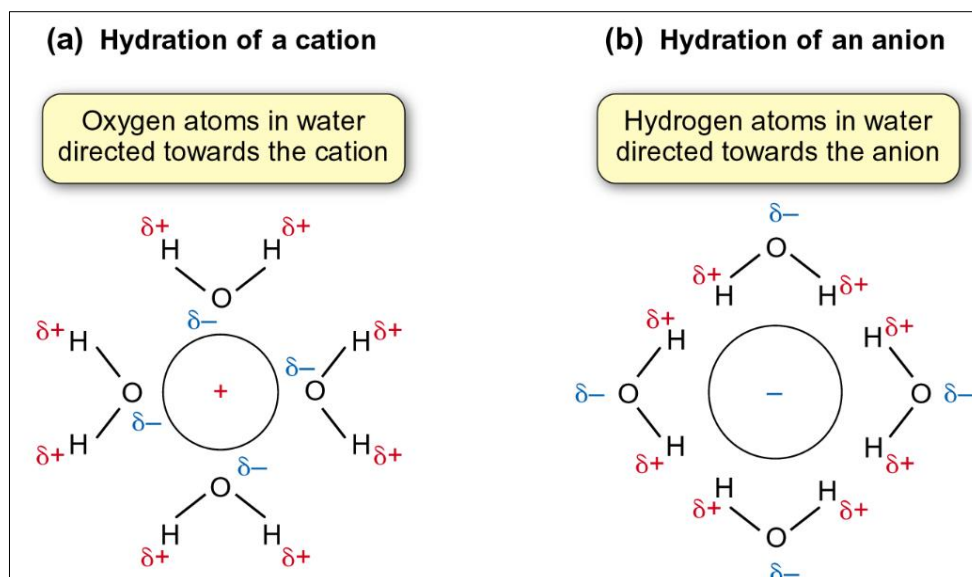
La mise en solution d'un composé tel que  $\text{HCl(s)}$  comprend trois étapes :

**Ionisation** (favorisée par un moment dipolaire élevé)



**Dissociation** (favorisée par une permittivité relative élevée)**Solvatation**

Une fois la solvation établie, les ions se retrouvent dans un état solvaté : ils sont entourés par les molécules de solvant.



Il est important de toujours préciser l'état physico-chimique d'une espèce dans une équation de réaction, cela fournit des informations sur l'espèce et son environnement.

Remarques :

- En solution aqueuse, les ions seront toujours indexés par la notation (aq) !
- La dissolution ne se limite pas qu'aux espèces ioniques. Elle concerne toutes les espèces. Une espèce peut-être solvaté dans un milieu sans pour autant s'y trouver sous forme ionique.

**4. Toxicité et impact environnemental**

Il existe une immense variété de solvant, cependant en plus des critères de dissolution vus précédemment, il faut également regarder la toxicité et l'impact environnemental d'un solvant.

On va donc s'intéresser à :

- Sa volatilité
- L'inflammabilité (l'éther diéthylique est très inflammable)
- Toxicité sur la santé (le dichlorométhane est cancérigène et très volatile, il faut absolument le manipuler sous hotte)
- Toxicité pour l'environnement
- Effet de serre

Il faut ensuite adapter ces critères au laboratoire :

- Par exemple pour les chromatographies, on remplacera le dichlorométhane par l'acétate d'éthyle si cela est possible.
- Pour les extractions liquide-liquide, l'utilisation de l'éther-diéthylique est pratique car il est facile de l'évaporer (on limitera donc les coûts énergétiques liés à l'évaporation).

- On préférera utiliser l'éthanol plutôt que le méthanol (mortel) dès que cela est possible

Il existe des alternatives à l'utilisation des solvants classiques :

- Réactions sans solvants (appelées mécanosynthèses)
- Fluides supercritiques (CO<sub>2</sub>)
- Les liquides ioniques (composés ioniques à faible température de fusion, utilisés comme solvants peu volatiles et facile à recycler).

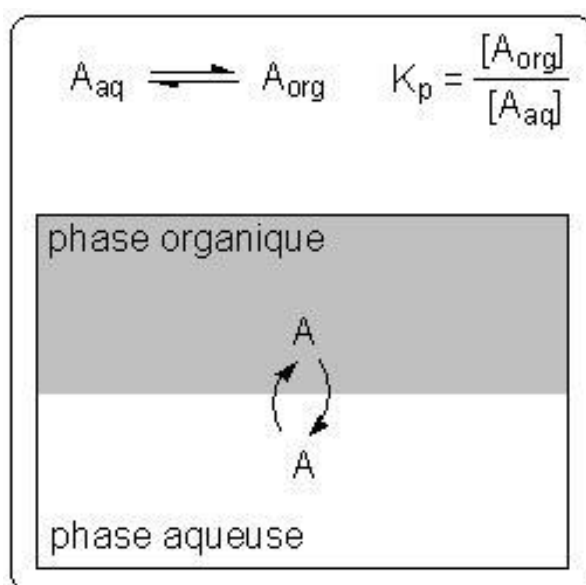
## IV. Utilisation des solvants

### 1. Extraction liquide-liquide

Lorsque l'on synthétise un produit, il faut le purifier. Il faut pour cela le séparer des impuretés du milieu (réactifs restants, sous-produits etc). Une façon simple de réaliser une purification et de créer un mélange de deux phases non miscibles, où le produit serait dans une phase et toutes les impuretés dans l'autre. C'est le principe de l'extraction liquide-liquide.

**L'extraction liquide-liquide** repose sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases liquides non-miscibles.

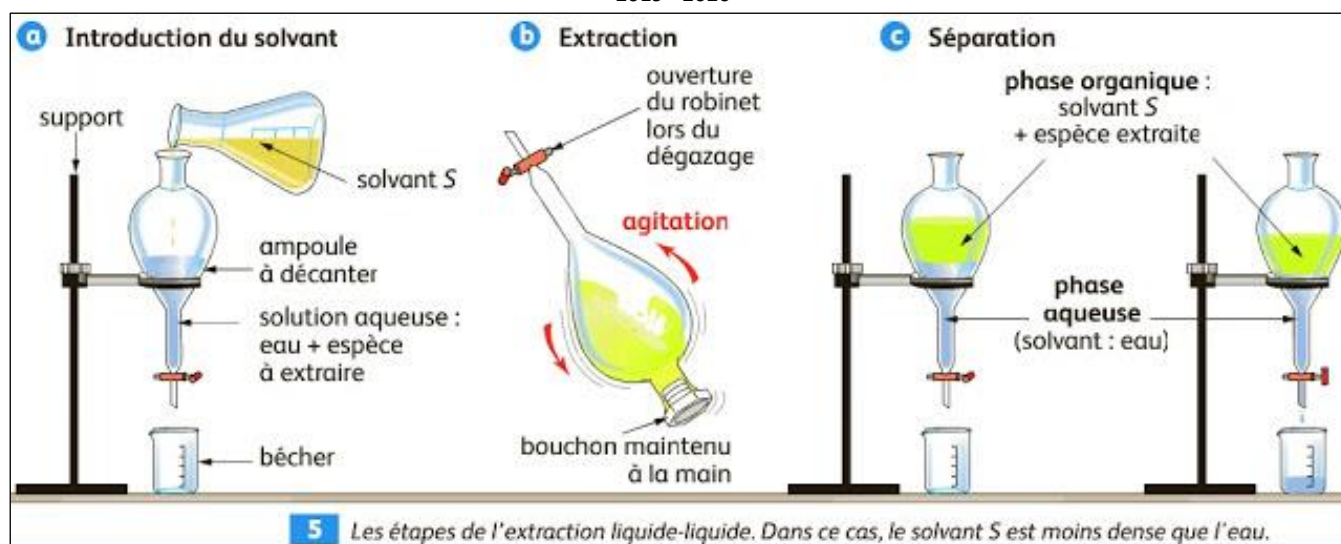
Considérons un soluté A en solution dans l'eau, en présence d'impuretés. On souhaite séparer A de la phase aqueuse. On ajoute alors un solvant non miscible à l'eau, mais dans lequel A a une excellente affinité (meilleure que l'eau). Lorsque les deux phases liquides sont en contacts, il s'établit un équilibre de partage :



$K_p$  est une constante thermodynamique appelée coefficient de partage. Le passage de A de la phase aqueuse vers la phase organique sera d'autant meilleur que  $K_p$  est grand.

#### Vocabulaire :

- quand on utilise un solvant organique pour faire passer un constituant d'une phase aqueuse vers organique, on dit que l'on **extraie la phase aqueuse**.
- Quand on utilise de l'eau pour faire passer les impuretés de la phase organique vers aqueuse, ou pour faire passer un produit de la phase organique vers aqueuse, on dit que l'on **lave la phase organique**.
- L'extraction liquide-liquide se fait à l'aide d'une **ampoule à décanter**.



## 2. Recristallisation

La recristallisation est une technique de purification des solides. Elle est basée sur la différence de solubilité entre un produit à purifier et les impuretés dans un solvant bien choisi.

Le solide à purifier est mis dans un **minimum de solvant** (bien choisi) que l'on va chauffer. Le produit ainsi que les impuretés vont, **à chaud, se solubiliser**. Une fois la solubilisation faite, on laisse refroidir : le produit va **recristalliser**, et **les impuretés vont rester en solution**. On réalise alors un **essorage** pour séparer le produit solide du solvant.

Ainsi un bon solvant de recristallisation est tel que :

<b>Le composé d'intérêt y est</b>	Soluble à chaud	Insoluble à froid
<b>Les impuretés y sont</b>	Solubles à chaud	Solubles à froid

## 3. Chromatographies

### a. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique de caractérisation (analyser la nature des composés dans un mélange).

Considérons un mélange de composés que l'on souhaite séparer. Lors d'une CCM, le mélange est déposé sur un solide poreux adsorbant appelé **phase stationnaire** qui recouvre une plaque rigide inerte. La partie inférieure de cette phase est mise en contact avec un solvant appelé **phase mobile** qui **monte** le long de la phase stationnaire par **capillarité** : on parle d'**élution** et la **phase mobile** est appelée **éluant**.

Au cours de l'élution, on distingue plusieurs interactions :

- Interaction des constituants du mélange avec la phase stationnaire
- Interaction des constituants du mélange avec l'éluant (bonne ou mauvaise solubilisation)
- Interaction de l'éluant avec la phase stationnaire.

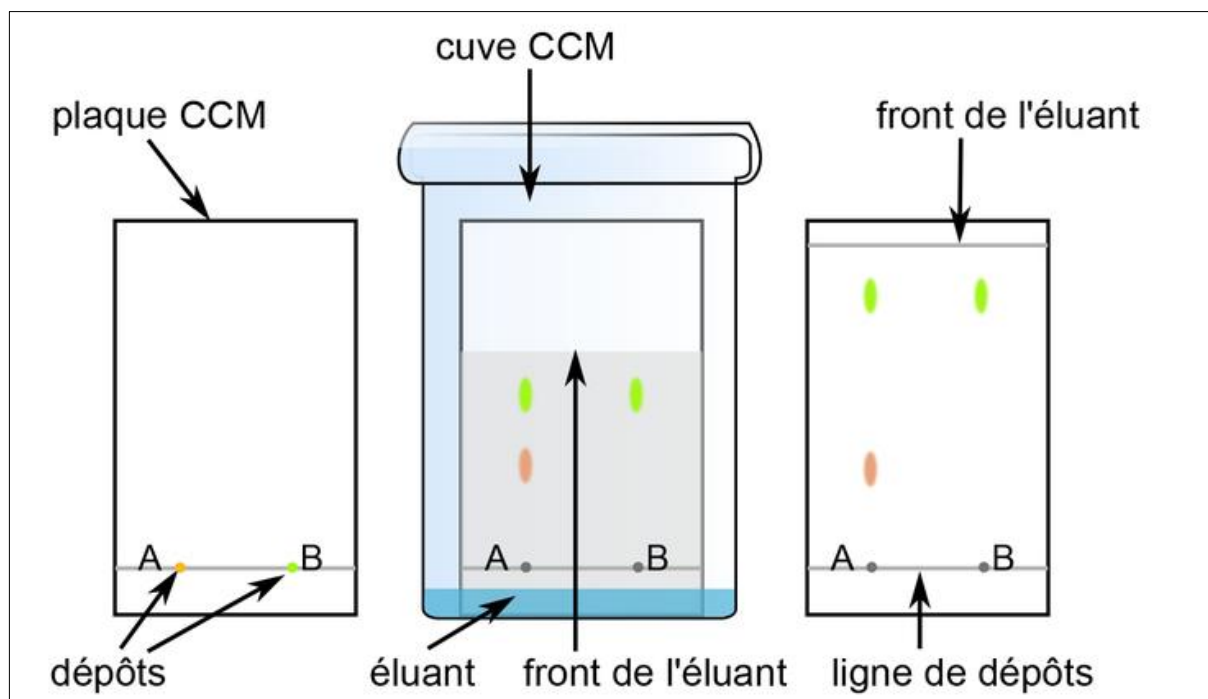
Ce sont ces interactions qui régissent la migration des composés et donc leur séparation.

Prenons l'exemple du suivi d'une réaction par CCM. Au bout d'un certain temps, on souhaite voir si l'on a formé un ou plusieurs produits, et s'il y a encore des réactifs.

On réalise pour cela une CCM en faisant deux dépôts sur la plaque :

- Le premier dépôt contient uniquement le réactif en dépôt. C'est le **dépôt B**.
- Le second dépôt est issu du milieu réactionnel (contient donc potentiellement réactifs, produit et autre). C'est le **dépôt A**.

Les résultats sont sur la figure ci-dessous.



**Interprétation :** on observe trois tâches : deux au niveau du dépôt A, une au niveau du dépôt B. Ces tâches représentent des espèces, qui ont migré sur la plaque au cours de l'élution.

Au niveau du dépôt B on observe une seule tâche : elle correspond au réactif. Ce résultat est attendu, ce dépôt sert d'étalon : cette tâche nous sert de repère pour savoir où migre le réactif sur la plaque.

Au niveau du dépôt A on observe deux tâches : la tâche la plus haute est au même niveau que celle du dépôt B, indiquant que le réactif étudié est encore présent dans le milieu réactionnel (la réaction n'est donc pas finie).

La tâche la plus basse correspond à une autre espèce. On peut supposer que c'est le produit attendu.

On voit donc que l'on a formé un produit, et qu'il reste encore du réactif dans le milieu réactionnel.

Idéalement on réalise également un troisième dépôt correspondant au produit attendu, afin d'avoir une référence pour savoir jusqu'où migre le produit d'intérêt.

### Paramètres influençant la migration d'une espèce :

Pour interpréter la différence de migration entre deux espèces, il faut s'intéresser aux interactions de ces espèces avec la phase stationnaire.

⇒ Une espèce va migrer haut sur la plaque si elle a peu d'interaction avec la phase stationnaire.

La phase stationnaire étant polaire (constituée de silice  $\text{SiO}_2$  ou d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), plus une espèce sera apolaire, moins elle interagira avec la plaque, plus elle migrera haut.

Il est possible que les espèces migrent trop haut (apolaires) ou pas assez (espèce très polaire). Pour optimiser la migration, on joue sur la polarité de l'éluant.

- Si les espèces ne migrent pas assez, c'est qu'elles interagissent trop avec la plaque. On va alors utiliser un solvant très polaire comme éluant, qui interagira beaucoup avec la phase stationnaire, limitant l'interaction entre le produit et la phase stationnaire : ainsi le produit migrera plus haut.

- Si les espèces migrent trop, on utilise alors éluant apolaire qui n'interagira pas avec la phase stationnaire, favorisant l'interaction entre la phase stationnaire et le produit, limitant ainsi sa migration.

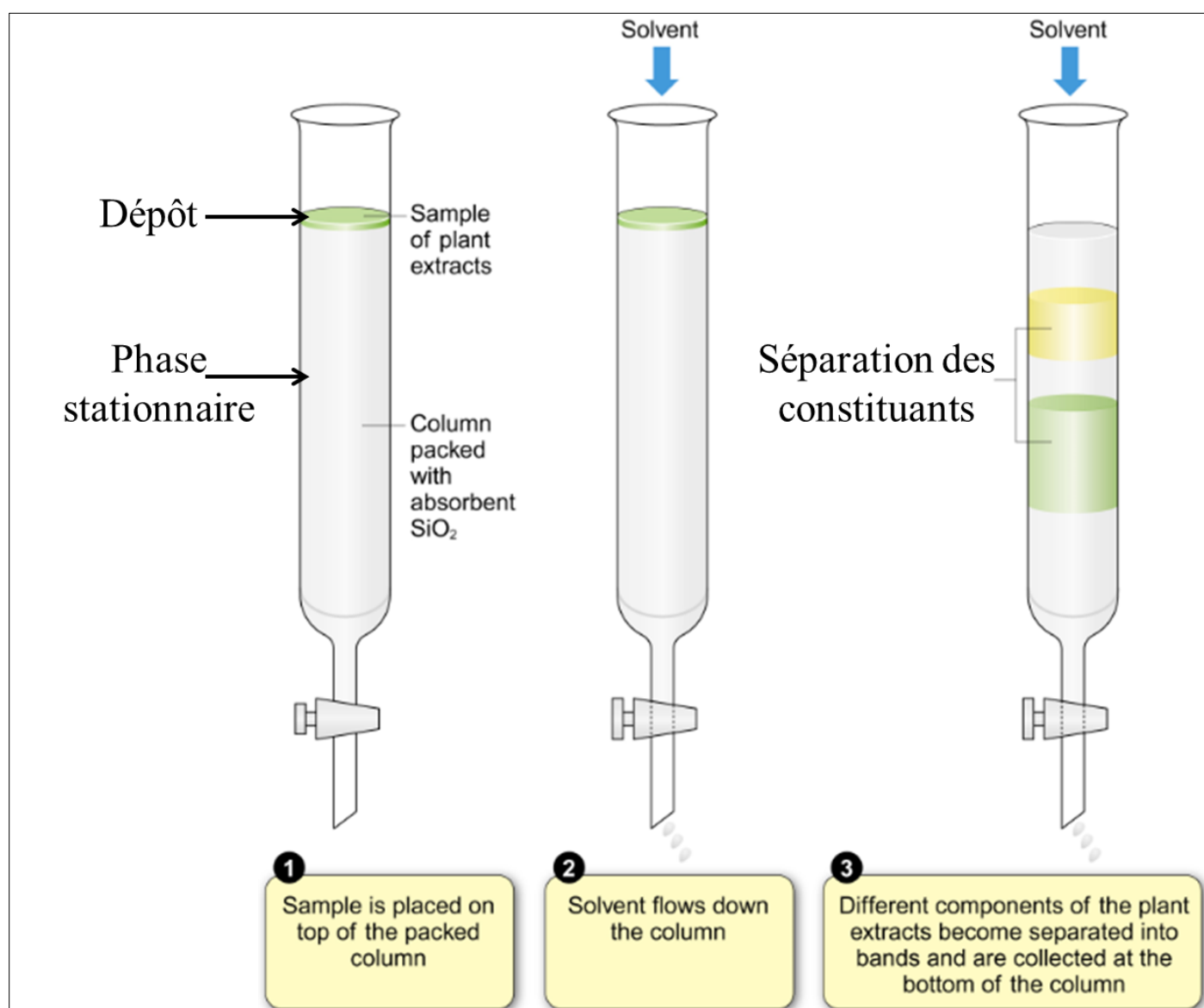
En pratique, si les conditions de CCM ne sont pas indiquées, on part généralement d'un éluant peu polaire, et on optimise l'éluant en fonction du résultat de la CCM.

Nous avons décrit ici la CCM analytique (permettant de caractériser des produits). Il existe aussi des CCM dites préparatives, permettant de récupérer un produit après élution (donc de le purifier).

### b. Chromatographie sur colonne

La chromatographie sur colonne est une méthode de purification qui repose sur les mêmes principes que la CCM, à savoir l'affinité relative des produits d'un mélange pour une phase mobile et une phase stationnaire.

Dans une chromatographie sur colonne, la **phase stationnaire** (l'adsorbant, en général de la silice ou de l'alumine) est placée dans une **colonne**. Le dépôt des produits se fait en haut de la colonne sur le haut de la phase stationnaire. L'éluant est ensuite ajouté, et **migre par gravité** (ou par l'effet d'une surpression grâce à de l'air comprimé).





### Ce qu'il faut retenir du chapitre

- Signification physique de la polarité et de la polarisabilité.
- Expliquer l'origine des interactions de Keesom, Debye et London.
- Liaison de van der Waals : ordre de grandeur énergétique ( $\sim 1$  à  $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et interprétation graphique
- Interprétation de propriétés physique par l'existence d'interactions de van der Waals
- Origine de la liaison hydrogène et ordre de grandeur énergétique ( $\sim 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )
- Interprétation de propriétés physiques ou chimiques par l'existence de liaisons hydrogènes
- Caractérisation des solvants selon 3 critères : permittivité, polarité, proticité
- Interpréter la miscibilité ou non miscibilité de deux solvants (regarder les liaisons H, la polarité, la taille)
- Principe de l'extraction liquide-liquide, de la recristallisation, principe de la CCM et interprétation, principe de la chromatographie sur colonne.

### Bibliographie et compléments

**Burrows** Chimie<sup>3</sup> Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique, p.130 – 137, p178 – 196.

**Grecias** Compétences Prépa 1<sup>ère</sup> année Chimie PCSI, chapitre 9.

**Fosset** J'intègre Chimie PCSI tout-en-un, chapitre 6.

**Schott** Chimie PCSI MPSI tout-en-un, chapitre 8

**Campbell** Biologie, chapitre 3, p.49 – 59 (nutrition chez les plantes).

Pour une très bonne description des solvants, voir **Loupy** Effets de milieu en synthèse organique. Vous trouverez au début du livre la définition et le rôle du solvant en chimie, ainsi que toutes les caractéristiques qui intéressent les chimistes (polarité, permittivité, liaison H etc...).

### Il est obligatoire de lire le livre suivant

**AS. Bernard** Techniques expérimentales en Chimie, collection Dunod. (Référéncé ChJ TEC).

Il est essentiel pour les TPs, et explique de manière synthétique les techniques classiques de chimie (dont la chromatographie, recristallisation et extraction liquide-liquide).