

Le VRAC à retenir en chimie

I. Liaisons et interactions

- **Van Der Waals** : Interactions interatomiques (U en $1/r^6$) dû à une interaction électrique de faible intensité entre dipôles :
 - Keesom : permanent-permanent, **qlqs kJ/mol**, **domine pour l'eau**.
 - Debye : permanent-induit, **qlqs kJ/mol**.
 - London : induit-induit, **qlqs kJ/mol**, **domine en général**.
- Plus un atome est volumineux et plus il est fortement polarisable.
- L'eau est une petite molécule peu polarisable et possédant un fort moment dipolaire permanent, ce qui explique l'importance ces interactions de type KEESOM.
- **Liaison hydrogène** : l'interaction attractive qui se développe entre les espèces A-H et B, où A et B sont des éléments fortement électronégatifs et où B possède un doublet d'électrons non liants, **de 10 à 40 kJ·mol⁻¹**. L'établissement d'une liaison hydrogène est un phénomène **favorable et stabilisateur**.
 - A température ambiante il existe une libre rotation des liaisons simples qui peut être bloquée par l'établissement d'une liaison hydrogène.
 - Spectro : L'existence d'une liaison hydrogène entre une molécule AH et une molécule (ou ion) B modifie la longueur de liaison A-H. En supposant la liaison A-H modélisée par un ressort de constante de raideur (constante de force) k , la liaison hydrogène modifie aussi la constante de force associée à cette liaison. En conséquence la vibration relative à la liaison A-H n'est pas la même suivant que la molécule AH établit ou non des liaisons hydrogène. Ce point est particulièrement visible en spectroscopie infrarouge, où la bande d'absorption d'un groupement caractéristique peut évoluer suivant que le groupement participe ou non à une liaison hydrogène. Dans le cas de la liaison O-H d'une fonction alcool, on observe en phase gaz une bande d'absorption (pic fin) pour un nombre d'onde = 3600 cm^{-1} . En phase gaz, la distance entre molécules est trop grande pour que celles-ci puissent interagir les unes avec les autres. Le groupement OH est dit libre. En phase condensée, on observe pour le même groupement une bande d'absorption (bande large) pour un nombre d'onde voisin de = 3300 cm^{-1} . Cette grande modification du spectre met en évidence la présence de liaisons hydrogène entre molécules d'un même échantillon en phase condensée. On parle de groupement OH lié ou associé. **Les liaisons hydrogène établies entre groupements OH affaiblissent la liaison covalente O-H.**

- **Liaison covalente** : liaison chimique dans laquelle deux atomes se partagent deux électrons (un électron chacun ou deux électrons venant du même atome) d'une de leurs couches externes afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes, **de 200 à 800 kJ/mol**.
- **L'eau**: Les liaisons H mènent vers un arrangement tétraédrique des atomes d'hydrogène H autour de l'atome d'oxygène O, conférant à la glace une forme ouverte qui doit sa stabilité à l'existence de liaisons hydrogène. La grande proportion d'espaces vides a pour conséquence une faible masse volumique, inférieure à celle de l'eau liquide. La masse volumique de l'eau augmente avec la température (alors qu'en général c'est l'inverse) jusqu'à 4°C puis diminue. Cette observation est expliquée par la présence possible d'agrégats moléculaires pour une température légèrement supérieure à 0 °C. Ces agrégats moléculaires sont voisins de ceux qui existent dans la glace (des espaces vides sont encore présents). Plus la température augmente, plus les agrégats sont détruits.

II. **Les différents rayons en chimie:**

- **Rayon de Van Der Waals** : rayons des deux molécules en admettant que deux molécules distantes de r_{eq} sont au contact et que la somme des rayons est alors égale à la valeur r_{eq} .

III. **Solvants :**

- La solvation d'un soluté est une étape de création d'interactions attractives stabilisantes entre le solvant et le soluté.
- Caractéristiques :
 - **Permittivité relative** : Les solvants dans lesquels existent des paires d'ions non séparées sont dits non dissociants, les solvants pour lesquels les ions ont gagné leur autonomie compte tenu de la faible interaction d'attraction mutuelle sont dits dissociants. Les solvants de forte constante diélectrique permettent une efficace solvation des ions.
 - **Moment dipolaire** : Un solvant constitué par des molécules possédant un important moment dipolaire est un solvant ionisant. Compte tenu du champ électrique que les molécules polaires sont capables d'engendrer à leur voisinage, l'introduction de solutés partiellement ioniques (par exemple H-Cl possédant un fort caractère +sur l'atome d'hydrogène et un fort caractère sur l'atome de chlore) dans ce type de solvant s'accompagne d'une évolution du

soluté en paires d'ions (de type $H+Cl^-$). L'ordre croissant global de polarité: alcanes - éthers - cétones/esters - alcools - eau et acides carboxyliques.

→ **Proticité** : Un solvant protique (ou protogène) est un solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de protons H^+ (possédant un atome d'hydrogène H polarisé positivement). Un solvant aprotique (ou aprotogène) ne possède pas cette propriété. Les solvants protiques établissent des liaisons hydrogène, notamment avec les anions éventuellement présents dans le milieu, leur assurant une bonne solvation.

À noter au passage que les solvants protiques sont nécessairement polaires (mais la réciproque est fausse), puisque le fait qu'un proton soit labile implique que la charge partielle qu'il porte soit suffisamment forte. Qui dit charge partielle forte, dit forcément polarité.

- **Etapes :**

- Ionisation : création d'une paire d'ions
- Dissociation : séparation de la paire d'ions
- Solvation : établissement d'interactions attractives stabilisantes entre les ions et le solvant (hydratation dans le cas de l'eau).

- L'étape de solvation est une étape de création d'interactions attractives (d'origine électrostatique) entre le solvant (eau) et les ions. Il peut s'agir d'interactions ion/dipôle qui tendent à aligner le moment dipolaire de l'eau et le champ électrique $-E$ créé par l'ion. Notons que dans certains cas (solvation d'ions fluorure. . .) ce sont des liaisons hydrogène qui contribuent le plus efficacement au phénomène de solvation.
- La phase d'ionisation est favorisée par les solvants de fort moment dipolaire, la phase de dissociation est favorisée lorsqu'un solvant possède une forte permittivité relative (solvants dissociants). La phase de solvation est elle aussi favorisée lorsqu'un solvant possède un fort moment dipolaire et une forte permittivité relative.
- Les ions sont solvatés de façon différente par les différents types de solvants. Ainsi, les solvants polaires protiques solvatent fortement les anions, par établissement de liaisons hydrogène. Les solvants polaires aprotiques qui possèdent des doublets non liants (par exemple sur un atome d'azote ou un atome d'oxygène) ont la propriété de solvater fortement les cations, et peu les anions, de sorte que l'on y observe des anions généralement réactifs. Les solvants apolaires aprotiques solvatent peu les ions et, en pratique, solubilisent très mal les substances ioniques (sels de type $Na+Cl^-$).
- Nous retiendrons de façon générale **q'une solution aqueuse n'est pas miscible à un solvant organique** (de type éther, hydrocarbure. . .).

- **Classification**

Les solvants sont généralement classés en trois types :

- solvants polaires protiques, comme l'eau, les alcools, les acides carboxyliques ;
- solvants polaires aprotiques : comme le DMSO (diméthylsulfoxyde), le DMF (diméthylformamide), le HMPT (hexaméthylphosphorotriamide) ou la propanone (voir la structure de ces molécules figure 4.14) ;
- solvants apolaires aprotiques, comme le cyclohexane, l'hexane, le toluène ou les éthers-oxydes comme le THF (tétrahydrofurane).

IV. Métaux :

V. En vrac :

- Abondance isotopique : fraction molaire de cet isotope dans le mélange exprimée en %.
- Unité de masse atomique : $1 \text{ u} = \frac{1}{N_A \times 10^{-3}} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$.
- Lors d'une transformation électrochimique par électrolyse, le **rendement faradique** RF est le quotient de la quantité d'électrons utiles ayant effectivement permis la transformation par la quantité d'électrons totale ayant effectivement circulé de l'anode à la cathode.