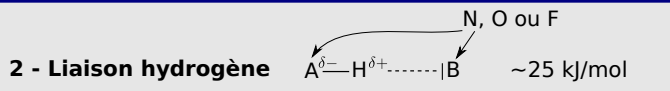


# Relations entre structure des molécules et propriétés macroscopiques

## I Liaisons intermoléculaires

### 1 - Interactions de Van der Waals

attractive, entre dipôles  
- permanent - permanent  
- permanent - induit  
- induit - induit  
~ 1 à 10 kJ/mol



### 3 - Conséquences sur les propriétés physiques des corps purs

- Interactions plus fortes  $\rightarrow T_{eb} T_{fus} \nearrow$

## II Solvants

### 1 - Caractéristiques des solvants

- proticité  
- polarité (moment dipolaire, unité : debye)  
- pouvoir dispersant

### 2 - Dissolution

- les semblables dissolvent les semblables

### 3 - Miscibilité

- les semblables sont miscibles

## Ce qu'il faut connaître

\_\_\_\_\_ (cours : I)

- ▶<sub>1</sub> Expliquer ce que sont les interactions de Van der Waals. Énoncer les trois types de liaisons possibles en fonction de la polarité ou non des molécules.
- ▶<sub>2</sub> Expliquer dans quels cas il peut y avoir une liaison hydrogène. Donner un exemple de solvant qui possède ce type de liaisons.
- ▶<sub>3</sub> Classer dans l'ordre énergétique croissant : l'énergie d'une liaison covalente, d'une liaison hydrogène, et d'une liaison de Van der Waals.

\_\_\_\_\_ (cours : II)

- ▶<sub>4</sub> Quelles sont les trois grandeurs caractéristiques d'un solvant ?

## Ce qu'il faut savoir faire

\_\_\_\_\_ (cours : I)

- ▶<sub>5</sub> Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs par l'existence de liaisons de Van der Waals ou hydrogène.  $\rightarrow$  **EC1**

\_\_\_\_\_ (cours : II)

- ▶<sub>6</sub> Justifier ou proposer le choix d'un solvant adapté à la dissolution d'une espèce donnée, à la réalisation d'une extraction.  $\rightarrow$  **EC2**
- ▶<sub>7</sub> Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants.  $\rightarrow$  **EC3**

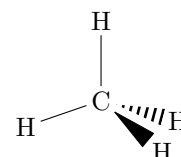
## Exercices de cours

### Exercice C1 – Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs

Le tableau ci-dessous indique l'évolution de la température d'ébullition  $T_{eb}$  de plusieurs molécules sous 1 bar. Ces molécules comptent un atome central entouré uniquement d'atomes d'hydrogènes, et sont classées en fonction de la place de l'atome central dans le tableau périodique.

Période	2 <sup>e</sup>	3 <sup>e</sup>	4 <sup>e</sup>	5 <sup>e</sup>
Colonne 14	CH <sub>4</sub> -161°C	SiH <sub>4</sub> -112°C	GeH <sub>4</sub> -89°C	SnH <sub>4</sub> -52°C
Colonne 16	H <sub>2</sub> O 100°C	H <sub>2</sub> S -60°C	H <sub>2</sub> Se -41°C	H <sub>2</sub> Te -1°C

La représentation de Cram de la molécule de méthane est représentée ci-dessous.



- 1 - Que vaut le moment dipolaire de la molécule de  $\text{CH}_4$  ? Que dire de celui des autres molécules  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  et  $\text{SnH}_4$  ?
- 2 - Interpréter l'évolution de  $T_{\text{éb}}$  au sein de la colonne 14.
- 3 - Interpréter l'évolution de  $T_{\text{éb}}$  au sein de la colonne 16, en particulier l'anomalie de l'eau.

### Correction

- 1 - Par symétrie, le moment dipolaire de la molécule  $\text{CH}_4$  est nul.  
La géométrie et le moment dipolaire de  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  et  $\text{SnH}_4$  seront les mêmes que pour  $\text{CH}_4$ .
- 2 - Molécules apolaires donc interactions de VdW entre dipôles induits. La taille des atomes est  $\text{C} < \text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ , donc la polarisabilité augmente, donc la force des interactions aussi, donc la température d'ébullition aussi.
- 3 - Anomalie de l'eau : c'est la seule présentant des liaisons H, très fortes. D'où  $T_{\text{éb}}$  élevé.  
L'augmentation entre les trois suivants s'explique par le fait qu'on a des atomes centraux de plus en plus gros, donc une polarisabilité qui augmente, donc des liaisons plus fortes.

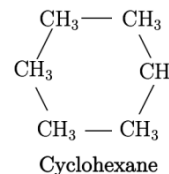
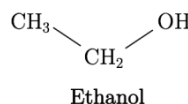
### Exercice C2 – Solvant adapté à une dissolution

On souhaite extraire le diiode  $\text{I}_2$  d'une solution aqueuse, où sa solubilité vaut 0,3 g/L. Parmi les solvants proposés ci-dessous, lequel choisir ? On tiendra compte des principes de la chimie verte.

Solvant	Éthanol	Éther	Chloroforme	Cyclohexane
Polarité	Oui	Oui	Oui	Non
Protocité	Oui	Non	Non	Non
Miscibilité à l'eau	Oui	Non	Non	Non
Solubilité de $\text{I}_2$ (g/L)	214	250	47	28
Température d'ébullition sous 1 bar ( $^{\circ}\text{C}$ )	79	35	62	81
Sécurité	-	inflammable	très toxique	-

### Exercice C3 – Miscibilité ou non de deux solvants

- 1 - En vous aidant des formules ci-contre, expliquer pourquoi l'eau et l'éthanol sont miscibles, alors que l'eau et le cyclohexane ne le sont pas.



## Cours

### I – Liaisons intermoléculaires (= entre différentes molécules)

#### 1 – Interactions de Van der Waals

##### Interactions de Van der Waals

Il s'agit d'interactions attractives à courte distance entre molécules.

Ce sont des interactions électrostatiques. Elles sont dues aux moments dipolaires des molécules.

Énergie : de 1 à 10 kJ/mol.

Elles peuvent être de trois types :

- Entre dipôle permanent et dipôle permanent (si les molécules sont polaires).  
Alors leur énergie (leur force)  $\nearrow$  si la polarité  $\|\vec{\mu}\|$  des molécules  $\nearrow$ .
- Entre dipôle induit et dipôle induit (si les molécules sont apolaires : elles induisent tout de même des dipôles chez leurs voisines).  
Alors leur énergie  $\nearrow$  si la polarisabilité  $\alpha$  des molécules  $\nearrow$  (donc si la taille des atomes ou molécules  $\nearrow$ ).

- Entre dipôle permanent et dipôle induit (une molécule polaire induit un dipôle chez ses voisines).

**Exemples :** énergies de liaison de type Van der Waals rencontrées dans quelques molécules en interaction entre elles (contribution de chacun des trois types d'interactions).

En **kJ/mol**.

Molécule	Type de molécule	dip. permanent - dip. permanent	dip. permanent - dip. induit	dip. induit - dip. induit
H <sub>2</sub> O	très polaire	36	1,9	9,0
HCl	polaire	3,3	1,0	17
CO	peu polaire	0,07	0,3	73
Ar	non polaire	0	0	8,5

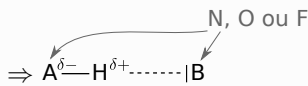
Bilan : sauf dans les cas de molécules très polaires, c'est l'interaction dipôle induit - dipôle induit qui domine, et donc l'influence de la polarisabilité  $\alpha$  domine sur celle de la polarité  $\mu$ .

## 2 – Liaison hydrogène

### Liaison H entre molécules

La liaison H existe lorsque

- ▶ il existe un atome H lié à un autre atome très électronégatif (H-A avec A qui est N, O ou F) ;
- ▶ pour recevoir cette liaison, il existe un atome très électronégatif avec un doublet non liant ( $\bar{B}$  avec B qui est N, O ou F).



Énergie :  $\sim 25$  kJ/mol (donc plus forte que VdW).

**Exemple :** H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$

## 3 – Conséquences sur les propriétés physiques des corps purs

### Influence sur les températures de changement d'état

Les températures de changement d'état d'un corps pur, dans le sens solide  $\rightarrow$  liquide  $\rightarrow$  gaz où on *brise* les liaisons, sont d'autant plus élevées que les interactions intermoléculaires sont fortes ("il faut davantage chauffer").

Ainsi :

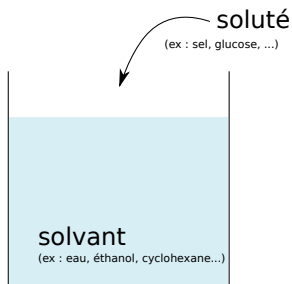
- ▶ polarisabilité grande  $\Rightarrow T_{\text{fus}}$  et  $T_{\text{éb}}$   $\nearrow$
- ▶  $\exists$  moment dipolaire permanent  $\Rightarrow$  *idem*
- ▶  $\exists$  liaison H  $\Rightarrow$  *idem*

$\rightsquigarrow$  **Exemple :** à  $T$  et  $p$  ambiants, F<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub> sont gazeux, Br<sub>2</sub> est liquide, et I<sub>2</sub> est solide. Expliquez.

Molécules apolaire, donc interactions de VdW de type dipôle induit-dipôle induit. Tailles : F < Cl < Br < I, donc la polarisabilité  $\nearrow$ , donc la force des interactions de VdW  $\nearrow$ .

$\rightsquigarrow$  **Autres exemples dans l'EC1.**

## II – Solvants



### 1 – Trois grandeurs caractéristiques des solvants

#### a/ Polarité

Un solvant est **polaire** si les molécules qui le constituent sont polaires.

**Exemples** : l'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  est un solvant **polaire** ; le cyclohexane  $\text{C}_6\text{H}_{12(l)}$  est un solvant **apolaire**.

#### b/ Proticité

Un solvant est **protique** si ses molécules possèdent un  $\text{H}^{\delta+}$  –... susceptible de former des liaisons H.  
Si non, le solvant est **aprotique**.

**Exemples** : l'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  est un solvant **protique** ; le cyclohexane  $\text{C}_6\text{H}_{12(l)}$  est un solvant **aprotique**

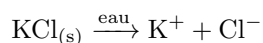
#### c/ Pouvoir dispersant

Le pouvoir dispersant caractérise la capacité du solvant à séparer (dispenser) les paires d'ions du soluté, lorsque celui-ci est de type ionique.

Il est mesuré par la grandeur  $\epsilon_r$  (sans unité), appelée permittivité relative.

**Exemple** : Détaillons ce qu'il se passe lors de la dissolution de  $\text{KCl}_{(s)}$  dans un solvant. C'est un solide ionique, constitué des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

– Si solvant = eau,  $\epsilon_r = 80$  est élevé, les ions sont séparés :



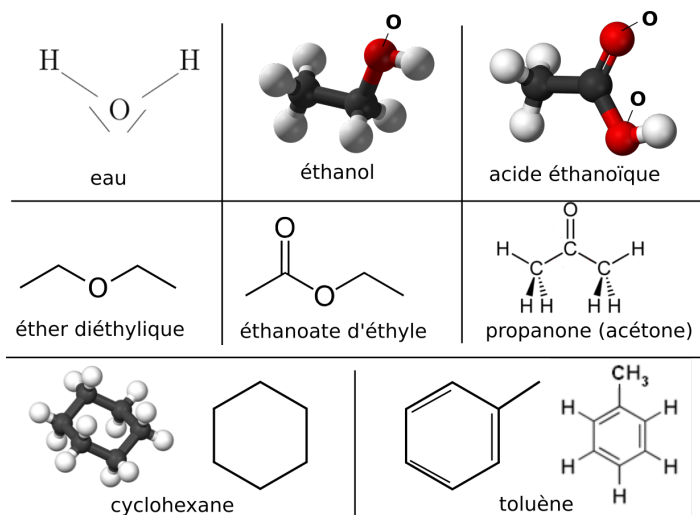
– Si solvant = acide éthanoïque,  $\epsilon_r = 6,2$  est faible, les ions ne sont pas séparés et restent sous forme de paire :



On peut dire qu'un solvant est dispersant si  $\epsilon_r > 40$ , et non dispersant si  $\epsilon_r < 20$ .

**Une liste d'exemples de solvants :**

Solvant	Protique	moment dipolaire $\mu$ (D)	permittivité relative $\epsilon_r$
Eau H <sub>2</sub> O	oui	1,8	78,5
Éthanol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	oui	1,7	24,3
Acide éthanoïque CH <sub>3</sub> COOH	oui	1,5	6,2
Éther diéthylique	non	1,1	5,7
Éthanoate d'éthyle	non	1,8	6
Propanone	non	2,7	20,7
Cyclohexane	non	0	1,0
Toluène	non	0,4	2,4



## 2 – Première conséquence : dissolution

“Les semblables dissolvent les semblables”

Les solides ioniques sont solubles dans les solvants polaires et dispersants.

Les solides non ioniques sont solubles dans les solvants apolaires.

### Exemples :

- un composé ionique comme KCl<sub>(s)</sub> ou NaCl<sub>(s)</sub>, est bien soluble dans l'eau (H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> est polaire dispersant), mais très peu soluble dans le cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub><sub>(l)</sub>, apolaire et peu dispersant) ;
- un composé apolaire comme I<sub>2</sub><sub>(s)</sub> est bien soluble dans le cyclohexane (apolaire), et très peu dans l'eau (polaire).

## 3 – Deuxième conséquence : miscibilité de deux solvants

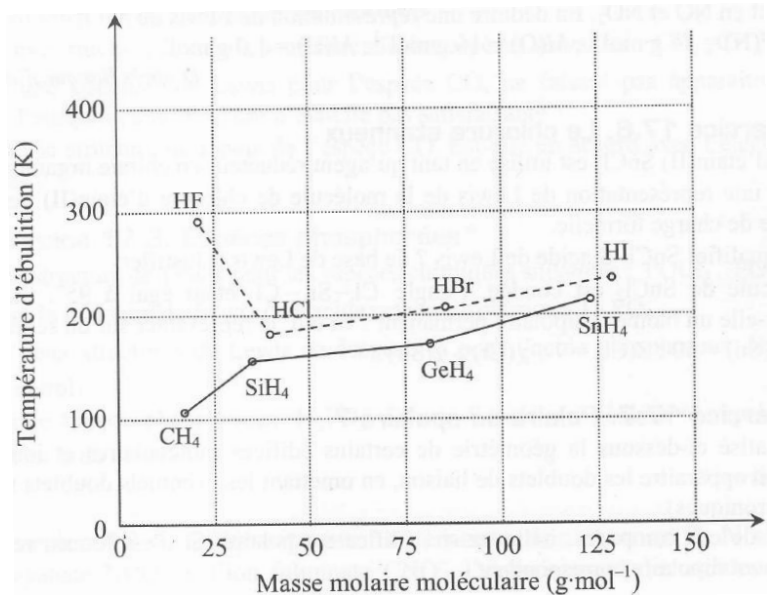
“Les semblables dissolvent les semblables”

Deux solvants “semblables” sont miscibles.

(semblables signifie tous deux polaires, ou tous deux protiques, etc.)

↪<sub>3</sub> Exemples dans les **EC3** et **EC4**.

I Températures de changement d'état [●●○]



Les températures d'ébullition sous 1 bar des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 et 17 de la classification périodique sont données dans le tableau ci-contre.

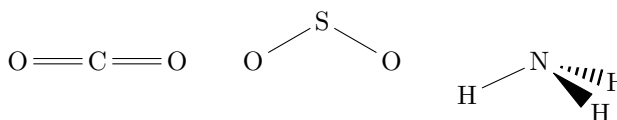
On a déjà expliqué dans l'EC1 l'évolution de cette température pour CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, etc. On s'intéresse à d'autres aspects ici.

- 1 - Pourquoi les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 ont-ils des températures d'ébullition plus basses que celles des composés hydrogénés des éléments de la colonne 17?
- 2 - Expliquer l'augmentation observée entre HCl à HI.
- 3 - Proposer une explication à l'anomalie observée pour HF.

II Solvants [●○○]

- 1 - Interpréter la différence de solubilité dans l'eau à température ambiante des trois composés gazeux.

Gaz	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
s, en mol/L	$3,8 \times 10^{-2}$	1,77	31,1



- 2 - Interpréter la différence de miscibilité à l'eau à température ambiante des trois liquides.

Liquide	Éthanol	Anniline	Benzène
Miscibilité	Totale	36 g/L	Nulle

