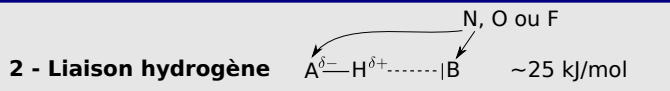


Relations entre structure des molécules et propriétés macroscopiques

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 $\longrightarrow T_{eb} \quad T_{fus} \nearrow$

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)

- ₁ 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.
- ₂ Expliquer dans quels cas il peut y avoir une liaison hydrogène. Donner un exemple de solvant qui possède ce type de liaisons.
- ₃ 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)

- ₄ Quelles sont les trois grandeurs caractéristiques d'un solvant ?

Ce qu'il faut savoir faire

_____ (cours : I)

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

_____ (cours : II)

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

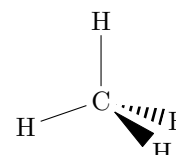
Exercices de cours

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 ^e	3 ^e	4 ^e	5 ^e
Colonne 14	CH ₄ -161°C	SiH ₄ -112°C	GeH ₄ -89°C	SnH ₄ -52°C
Colonne 16	H ₂ O 100°C	H ₂ S -60°C	H ₂ Se -41°C	H ₂ 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 CH_4 ? Que dire de celui des autres molécules SiH_4 , GeH_4 et 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 CH_4 est nul.
La géométrie et le moment dipolaire de SiH_4 , GeH_4 et SnH_4 seront les mêmes que pour 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 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
Proticité	Oui	Non	Non	Non
Miscibilité à l'eau	Oui	Non	Non	Non
Solubilité de I_2 (g/L)	214	250	47	28
Température d'ébullition sous 1 bar (°C)	79	35	62	81
Sécurité	-	inflammable	très toxique	-

Correction

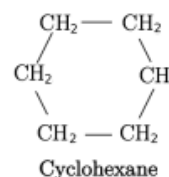
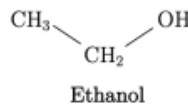
Il faut un solvant non miscible à l'eau, ce qui élimine l'éthanol.

Il faut un solvant où le diiode est beaucoup plus soluble que dans l'eau, pour que le diiode passe dans ce solvant. Ici les trois solvants restants peuvent convenir. On prendra le cyclohexane car c'est le moins toxique et moins dangereux.

Remarque : les valeurs de solubilité du diiode dans les différents solvants ne sont pas en accord avec la règle "les semblables dissolvent les semblables"... qui n'est donc pas une règle très générale. En fait, il faut aussi regarder la valeur de la permittivité relative de chaque solvant (pouvoir dispersant : indique comment le solvant ionise les liaisons apolaires pour ensuite les casser). Elle est beaucoup plus élevée pour l'éthanol (24,3) que pour les autres (par exemple 1 pour le cyclohexane, 5,7 pour l'éther).

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 α 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 ₂ 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

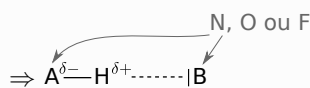
Bilan : sauf dans les cas de molécules très polaires, c'est l'interaction dipôle induit - dipôle induit qui domine, et donc l'influence de la polarisabilité α domine sur celle de la polarité μ .

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 : ~ 25 kJ/mol (donc plus forte que VdW).

Exemple : H₂O \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 :

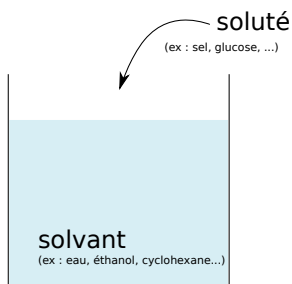
- ▶ polarisabilité grande $\Rightarrow T_{\text{fus}}$ et $T_{\text{éb}}$ \nearrow
- ▶ \exists moment dipolaire permanent \Rightarrow idem
- ▶ \exists liaison H \Rightarrow idem

\rightsquigarrow Exemple : à T et p ambiants, F₂ et Cl₂ sont gazeux, Br₂ est liquide, et I₂ 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 , donc édifices de plus en plus stables.

→₂ 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 $H_2O_{(l)}$ est un solvant **polaire** ; le cyclohexane $C_6H_{12(l)}$ est un solvant **apolaire**.

b/ Proticité

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

Exemples : l'eau $H_2O_{(l)}$ est un solvant **protique** ; le cyclohexane $C_6H_{12(l)}$ est un solvant **aprotique**

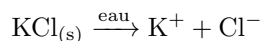
c/ Pouvoir dispersant

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 ϵ_r (sans unité), appelée permittivité relative.

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

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



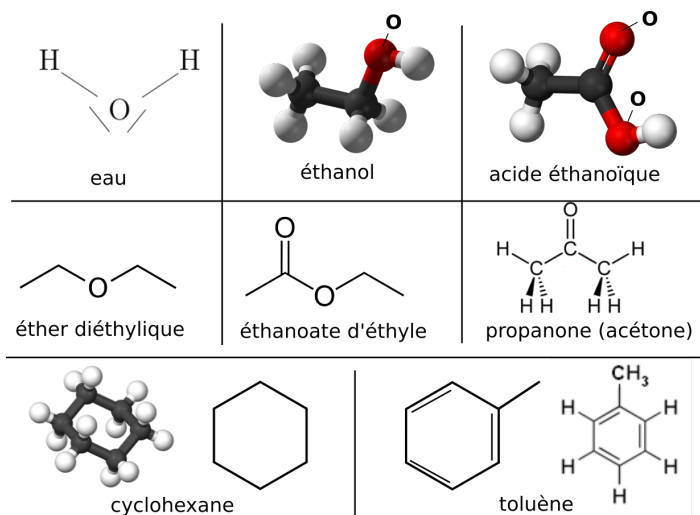
– Si solvant = acide éthanoïque, $\epsilon_r = 6,2$ est faible, les ions ne sont pas séparés et restent sous forme de paire :



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 μ (D)	permittivité relative ϵ_r
Eau H ₂ O	oui	1,8	78,5
Éthanol C ₂ H ₅ OH	oui	1,7	24,3
Acide éthanóïque CH ₃ 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 plutôt solubles dans les solvants polaires et dispersants.

Les solides non ioniques et apolaires sont plutôt solubles dans les solvants apolaires.

Etc...

Exemples :

- un composé ionique comme KCl_(s) ou NaCl_(s), est bien soluble dans l'eau (H₂O_(l) est polaire dispersant), mais très peu soluble dans le cyclohexane (C₆H₁₂_(l), apolaire et peu dispersant) ;
- un composé non ionique et apolaire comme I₂_(s) est bien soluble dans le cyclohexane (apolaire), et très peu dans l'eau (polaire) ;
- cette règle n'est toutefois pas toujours exacte, cf par exemple dans l'EC2.

3 – Deuxième conséquence : miscibilité de deux solvants

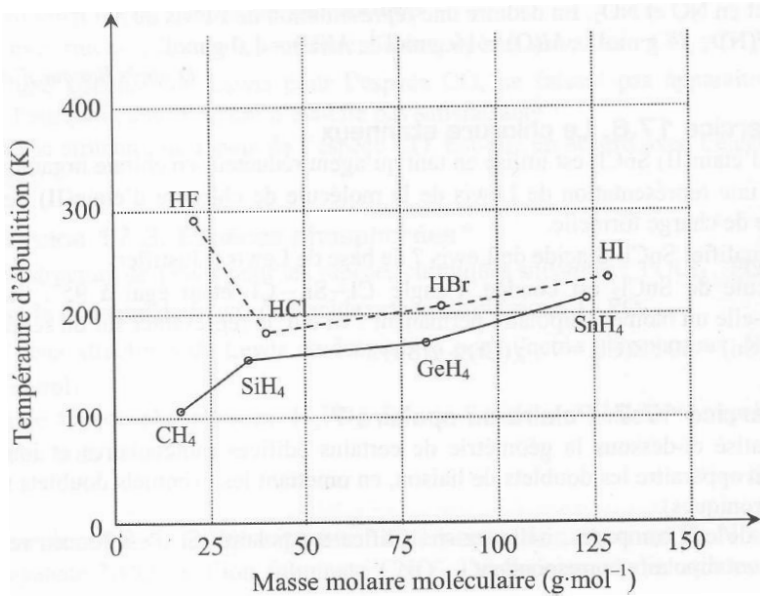
“Les semblables sont miscibles”

Deux solvants “semblables” sont miscibles.

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

↪₃ Exemples dans l'EC3.

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.

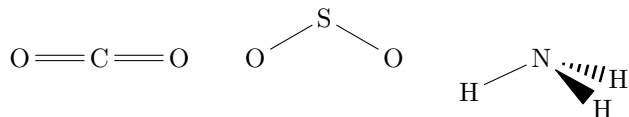
On a déjà expliqué dans l'EC1 l'évolution de cette température pour CH₄, SiH₄, etc. On s'intéresse à d'autres aspects ici.

- 1 - Expliquer l'augmentation observée entre HCl à HI.
- 2 - 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 ₂	SO ₂	NH ₃
s, en mol/L	3,8 × 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

