

I Forces ou interactions de Van der Waals

A) Preuves de leur existence

(a) Passage de l'état solide à l'état liquide

Le passage d'un état condensé (solide) à un état moins condensé (liquide) d'une espèce moléculaire s'effectue par **chauffage**. C'est un apport d'énergie relativement faible qui sert à rompre les interactions entre molécules responsables de la cohésion cristalline. Ces interactions ne peuvent pas être des liaisons covalentes car les molécules sont telles que les couches de valence des atomes constitutifs sont saturées (règle de l'octet). Ceci existe également dans le cas des gaz rares qui ne peuvent pas créer de liaisons covalentes puisque leur couche de valence est saturée. La cohésion cristalline ne peut donc s'expliquer que par l'existence d'interactions différentes des liaisons covalentes plus faibles en énergie.

(b) Du gaz parfait au gaz réel

Dans le modèle du gaz parfait, les molécules sont considérées comme ponctuelles et **sans interaction les unes avec les autres**. Ceci se traduit par l'équation d'état du gaz parfait :

$$PV = RT(\text{relative à une mole}) \quad (1)$$

Pour expliquer le comportement réel des gaz, on utilise une équation dérivée de la précédente : c'est le modèle de VAN DER WAALS :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \times (V - b) = RT(\text{relative à une mole}) \quad (2)$$

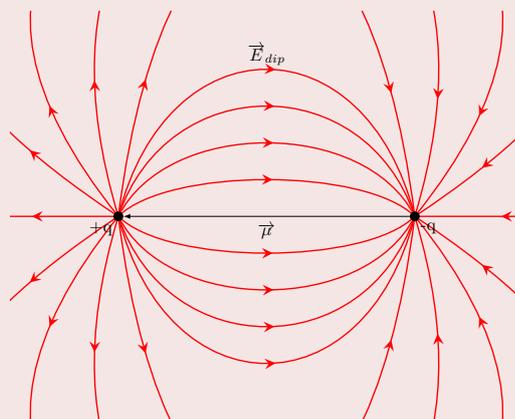
avec :

- le terme b est appelé covolume. Ce terme traduit le fait que les molécules n'étant pas ponctuelles, elles ne disposent que d'un volume $(V - b) < V$ volume du récipient, pour se déplacer.
- le terme $\frac{a}{V^2}$ correspond à la pression interne. Il traduit le fait que les molécules subissent des interactions attractives de la part des autres molécules et donc, globalement, le gaz réel exerce une pression moins grande que le gaz parfait associé.

B) Notions de polarité et de polarisabilité

Propriété 1 : Propriétés des dipôles

- Un dipôle électrique crée un champ électrique \vec{E}_{dip} à son voisinage (les lignes de champ sont représentées sur la figure ci-après)
- Un dipôle plongé dans un champ électrique extérieur \vec{E}_{ext} se place de manière à aligner son vecteur moment dipolaire $\vec{\mu}$ dans le sens des lignes de champ de \vec{E}_{ext} .



À l'approche d'un champ électrique extérieur, toute molécule (qu'elle soit polaire ou apolaire) acquiert, par déformation de son nuage électronique, un moment dipolaire supplémentaire, appelé **moment dipolaire induit**. On parle alors de **polarisation d'une molécule**.

✓ Exemple

Polarisation de la molécule apolaire de diiode :

Le moment dipolaire à l'instant t d'une molécule, noté $\vec{\mu}_{\text{molécule}}$ est donc le résultat de la somme vectorielle du moment dipolaire permanent (qui peut être le vecteur nul si la molécule est apolaire) et du moment induit :

$$\vec{\mu}_{\text{molécule}} = \vec{\mu}_{\text{permanent, molécule}} + \vec{\mu}_{\text{induit, molécule}} \quad (3)$$

la norme du vecteur moment dipolaire induit $\|\vec{\mu}_{\text{induit, molécule}}\|$ est proportionnelle au champ électrique appliqué à la molécule de telle sorte que :

$$\vec{\mu}_{\text{induit, molécule}} = \alpha \varepsilon_0 \vec{E}_{\text{ext}} \quad (4)$$

avec α la polarisabilité de la molécule et ε_0 la permittivité du vide.

Propriété 2 : Polarisation d'une molécule

La **polarisabilité** d'une molécule traduit l'aptitude de cette dernière à voir son nuage électronique se déformer sous l'effet d'un champ électrique extérieur. On retiendra que :

- seuls les électrons de valence sont sensibles à un champ extérieur ;
- plus une molécule possède des atomes de grand rayon atomique, plus elle est polarisable ;
- plus une molécule est volumineuse, plus elle est polarisable ;
- les molécules possédant un système π délocalisable sont très polarisables.

C) Interaction de Keesom (dipôle permanent/dipôle permanent)

Une molécule polaire possède un moment dipolaire $\vec{\mu}$, ou moment dipolaire permanent. La résultante des interactions entre deux molécules dipolaires est globalement attractive :

$$F_K = \frac{A_K}{T} \times \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{r^7} \quad (5)$$

avec : r la distance intermoléculaire ;

μ_1 et μ_2 les moments dipolaires des molécules mises en jeu ;

T : la température absolue

Schéma de l'interaction de Keesom

D) Interaction de Debye (dipôle permanent/dipôle induit)

Une molécule A de dipôle $\vec{\mu}_{\text{molécule A}}$ crée un champ électrique \vec{E}_{dip} . Une molécule B placée dans ce champ peut être polarisée par déformation du nuage électronique avec la création concomitante d'un moment dipolaire induit :

$$\vec{\mu}_{\text{induit, molécule B}} = \alpha \varepsilon_0 \vec{E}_{\text{dip}} = \alpha \vec{\mu}_{\text{molécule A}} \quad (6)$$

Il résulte de l'interaction dipôle permanent $\vec{\mu}_{\text{molécule A}}$ - dipôle induit $\vec{\mu}_{\text{induit, molécule B}}$, une force, en moyenne attractive :

$$F_D = A_D \times \frac{\mu_{\text{molécule A}} \times \mu_{\text{induit, molécule B}}}{r^7} = A_D \times \frac{\alpha \mu_{\text{molécule A}}^2}{r^7} \quad (7)$$

Schéma de l'interaction de Debye

💡 Remarque

Ainsi, cette interaction est d'autant plus forte que la polarisabilité de la molécule induite B est grande.

E) Interaction de London (dipôle induit/dipôle induit)

Les molécules non polaires, c'est à dire sans moment dipolaire permanent, possèdent cependant un moment dipolaire instantané, même si sa moyenne dans le temps est nulle. C'est le cas, par exemple, de l'atome d'hélium He. A tout instant, les 2 électrons ne sont pas distribués sphériquement autour du noyau, bien que cela soit vrai en moyenne dans le temps. Il existe donc un moment dipolaire instantané qui, créant un champ \vec{E} , induit un moment dipolaire dans la molécule voisine, et ainsi de suite, de proche en proche. Ce moment dipolaire instantané est fonction de la polarisabilité de la molécule α et l'interaction qui en résulte est, en moyenne, attractive :

$$F_L = A_L \frac{\alpha_1 \times \alpha_2}{r^7} \quad (8)$$

Schéma de l'interaction de London

Cas de molécules polaires

Dans ce cas, les 3 composantes F_K , F_D et F_L s'ajoutent. Globalement l'interaction est donc plus importante qu'entre molécules non polaires. Les molécules polaires ont des températures d'ébullition plus élevées que les molécules non polaires de caractéristiques voisines (masse molaire en particulier).

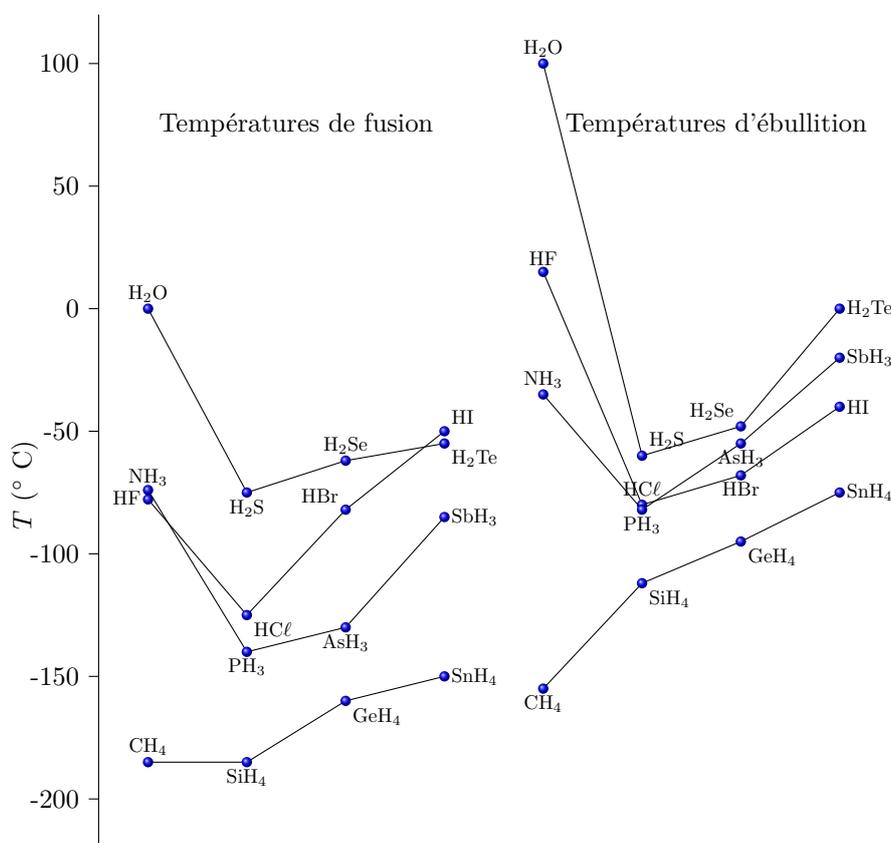
Par exemple, l'éther (éthoxyéthane) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ de masse molaire $M = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a une température d'ébullition $t_{\text{éb}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, alors que l'alcane correspondant $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ de masse molaire $M = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a une température d'ébullition $t_{\text{éb}} = -45 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'un point de vue plus général, on constate effectivement que les composés non polaires de faible masse molaire sont gazeux à température ambiante, alors que pour des masses molaires comparables, les molécules polaires se trouvent plutôt à l'état liquide.

III Liaison hydrogène

A) Preuves empiriques

L'évolution des températures de fusion et d'ébullition de quelques séries hydrogénées est révélatrice de l'existence d'une interaction supplémentaire :



Commentaires :

B) Caractéristiques de la liaison H

Définition 1 : La liaison hydrogène

Une **liaison hydrogène** s'établit entre un atome d'hydrogène, porté par un atome A **très électronégatif** et un atome B **très électronégatif** porteur d'un **doublet non-liant**. Les atomes A et B sont généralement des atomes d'azote, d'oxygène ou de fluor. A-H est nommé **donneur de liaison hydrogène** tandis que B| est le site **accepteur**. Cette liaison est directive : les atomes A, H et B doivent être alignés pour une liaison H optimale : A — H ····· |B
L'énergie d'une liaison hydrogène est d'environ 30 kJ/mol.

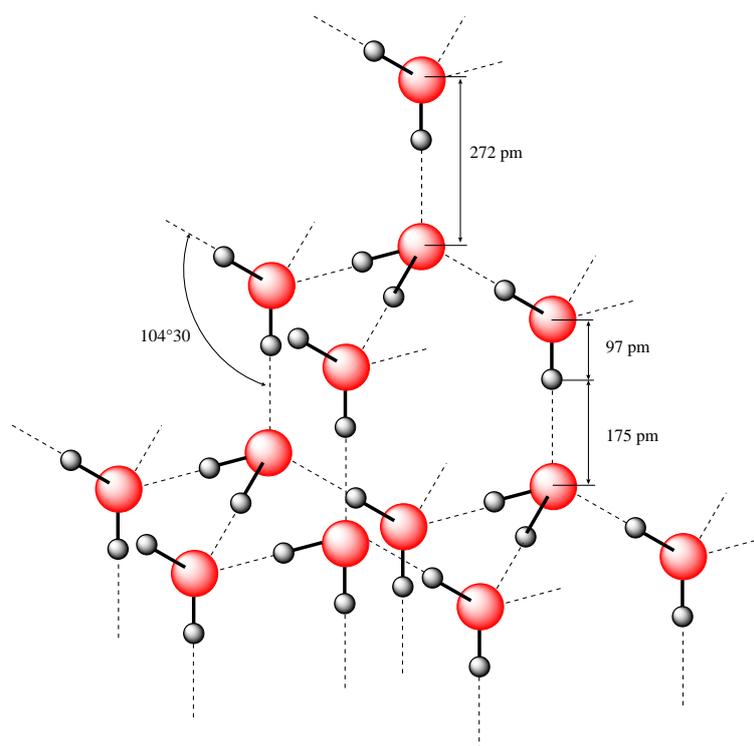
C) Propriétés physico-chimiques

Structure de la glace

Chaque atome d'oxygène est entouré tétraédriquement par quatre atomes d'oxygène situés à 272 pm et par quatre atomes d'hydrogène dont deux à 97 pm (liaison covalente) et deux à 175 pm (liaison H). Il en découle une structure lacunaire, très peu compacte. En conséquence, il existe une "anomalie" du maximum de densité de l'eau à 4° C. En effet, dans le passage solide - liquide, il y a deux phénomènes en compétition :

- rupture progressive des liaisons H ;
- dilatation thermique.

Dans l'eau liquide, il reste des associations (agrégats) moléculaires du type glace.

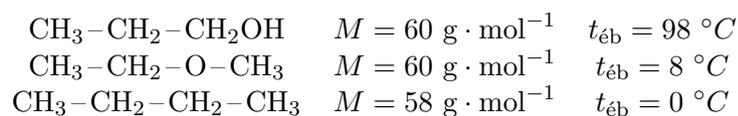


Changements d'état

— Liaisons H intermoléculaires

Elles augmentent de façon spectaculaire les températures d'ébullition des alcools par rapport à la plupart des composés ayant des masses molaires voisines :

✓ Exemple



✓ Exemple

Comparaison de dérivés oxygénés et sulfurés

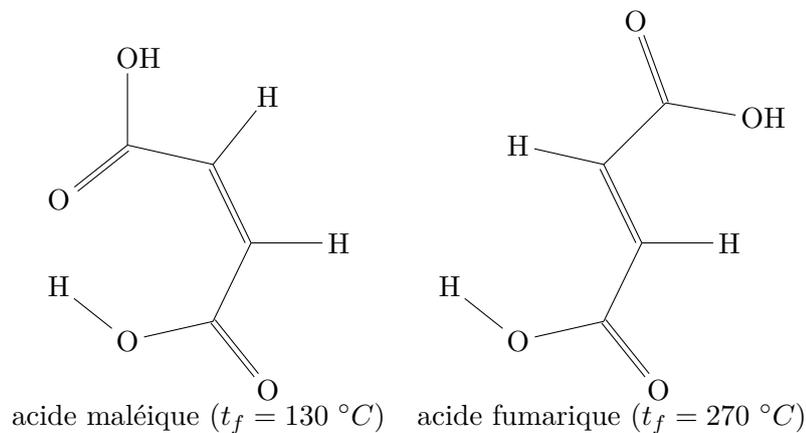
	$t_{\text{éb}}/^\circ\text{C}$		$t_{\text{éb}}/^\circ\text{C}$
H_2O	100	H_2S	- 62
CH_3OH	66	CH_3SH	- 6
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	24	$\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$	38

Commentaires

— Liaisons H intramoléculaires

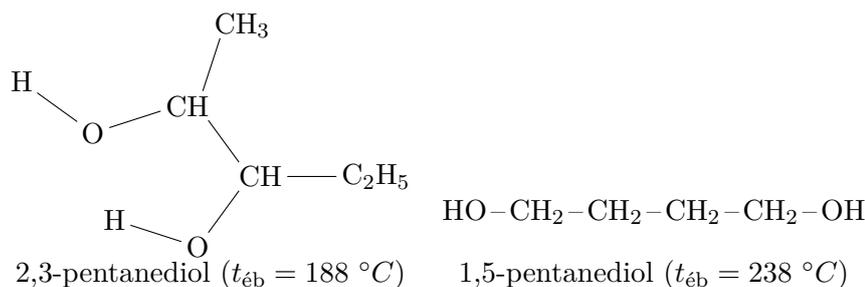
Elles permettent la formation de cycles qui très souvent stabilisent la molécule. On parle de chélation intramoléculaire; le composé est appelé chélate.

✓ Exemple



Explications :

✓ Exemple



Explications :

III Les solvants moléculaires

Définition 2 : Solution et soluté

On appelle **solution** une phase liquide qui contient une espèce chimique en très grande proportion appelée le **solvant** et une (ou plusieurs) espèce(s) chimique(s) en très petite proportion appelée(s) **soluté(s)**.

A) Mise en solution d'une espèce chimique neutre

La mise en solution d'une espèce neutre se déroule en une seule étape : les molécules de soluté s'entourent de molécules de solvant. Cette transformation se traduit par l'équation :

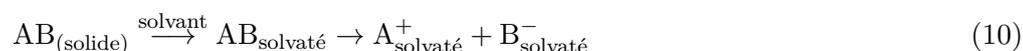


B) Mise en solution d'une espèce ionique

La dissolution d'un cristal ionique s'effectue en 3 étapes :

Dissociation

Dans un premier temps, il y a **dissociation du cristal ionique** ou de la molécule avec formation d'ions. Cette dissociation est due à l'**action électrostatique des molécules de solvant polaire**.



✓ Exemple

Dans $\text{NaCl}(\text{s})$ les ions Na^{+} et les Cl^{-} se séparent (plus de "liaison" ionique) chacun attiré respectivement par les pôles négatifs et positifs du solvant polaire, comme par exemple l'eau.

Solvation

Par **attraction électrostatique**, les ions passés en solution s'isolent et s'entourent de molécules d'eau (dipôles électriques) qui les empêchent alors de se rapprocher les uns des autres pour former des liaisons entre eux. C'est le phénomène de **solvation**. Dans le cas où le solvant est l'eau, on le nomme également **hydratation**. Les ions hydratés sont notés avec (aq).

Schéma de l'étape de solvation de NaCl :



💡 Remarque

Il y a d'autant plus de molécules d'eau qui entourent un ion qu'il est petit et chargé (à cause de l'interaction coulombienne). Un solvant qui ne peut pas solvater des ions, par exemple un solvant apolaire, ne peut pas dissoudre un solide ionique.

Dispersion

Les ions hydratés se dispersent dans la solution par agitation thermique, et au bout d'un temps plus ou moins long la solution est homogène.

C) Notions de solubilité et de miscibilité

Définition 3 : Solubilité

La **solubilité** s (exprimée en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), d'une espèce chimique (solide moléculaire, solide ionique, liquide ou gaz) correspond à la masse maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant.

La solubilité d'une espèce dans un solvant traduit la capacité du soluté à se dissoudre dans ledit solvant. Cette solubilité dépend de :

—

—

En effet, la dissolution d'une espèce dans un solvant dépend des interactions au niveau nanoscopique entre le soluté et le solvant. Ces interactions sont de plusieurs types :

- interactions ions-molécules polaires ;
- interactions entre molécules polaires ;
- interactions entre molécules apolaires ;
- formation de liaisons hydrogène entre le soluté et le solvant.

Définition 4 : Miscibilité

Deux liquides sont miscibles si le mélange qu'ils forment est **homogène**. Généralement, deux liquides de même polarité sont miscibles entre eux.

Remarque

Lorsque deux liquides sont non miscibles entre eux, ils forment deux phases bien distinctes, la phase supérieure étant composée du liquide le moins dense.

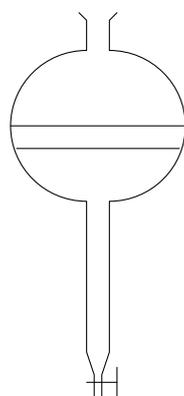
D) L'extraction liquide-liquide

L'extraction par un solvant (extraction liquide-liquide) est une technique expérimentale permettant d'extraire une espèce dissoute dans une solution pour la faire passer dans un autre solvant.

Le choix du solvant extracteur est lié à ses propriétés :

- il est non miscible avec le premier solvant ;
- l'espèce chimique à extraire est plus soluble dans ce solvant extracteur que dans le solvant initial.

Après extraction on laisse reposer le mélange. Les solvants se séparent en deux phases, généralement la phase aqueuse et la phase organique. La phase de plus faible densité est la phase supérieure.

**Document 1 : L'extraction liquide-liquide****■ Vidéo : Blablareau au labo - L'extraction liquide-liquide**

On s'intéresse dans le détail à la technique d'extraction liquide-liquide, très utilisée en chimie organique pour traiter un brut réactionnel. Les choix expérimentaux sont discutés pour montrer comment on en arrive à prendre telle solution plutôt qu'une autre, et pour comprendre la succession logique des étapes de traitement.

https://www.youtube.com/watch?v=iHk2tV8KwUI&ab_channel=Blablareauaulabo

IV Compléments sur les espèces amphiphiles**Définition 5 : Hydro-, lipo- et amphiphilie**

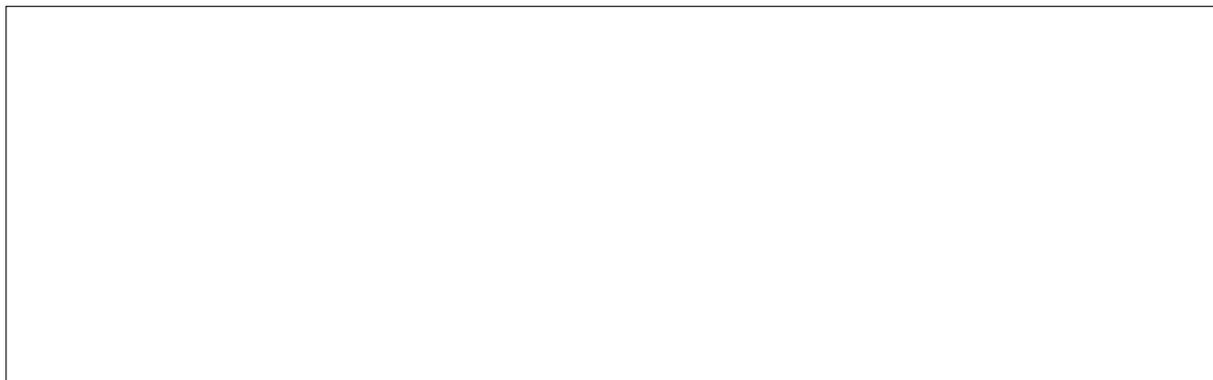
- On appelle **hydrophilie**, la capacité d'une molécule à être soluble dans l'eau. Il s'agit en général de soluté polaire ou ionisée.
- On appelle **lipophilie**, la capacité d'une molécule à être soluble dans les graisses. Une entité lipophile est apolaire et va attirer les graisses et les molécules apolaires.
- On appelle **amphiphiles**, les espèces qui sont constituées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe.

Remarque

Une espèce hydrophile est lipophile et inversement.

✓ Exemple

Les savons sont des composés possédant une tête ionique (sous forme de carboxylate) qui a des propriétés hydrophiles et une queue apolaire constituée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène donnant à cette partie de la molécule des propriétés lipophiles. Ce sont donc des composés **amphiphiles**, aussi appelés des **tensioactifs**.

Schéma des molécules de savon :

Lors d'un lavage avec du savon, les taches de graisse (apolaires) sur un tissu ne se solubilisent pas dans l'eau (polaire). Les molécules de savon viennent se positionner à l'interface entre l'eau et la graisse en présentant leurs têtes hydrophiles vers le milieu aqueux et leurs chaînes lipophile vers la salissure. La graisse se retrouve alors piégée à l'intérieur d'une **micelle** qui peut se disperser dans l'eau.

Schéma d'une micelle :