

# Propriétés physico-chimiques macroscopiques

## 📖 Sommaire

<b>I Interactions de VAN DER WAALS</b> . . . . .	<b>3</b>
I/A Interaction dipôle/charge . . . . .	3
I/B Interaction de KEESOM : permanent/permanent . . . . .	3
I/C Interaction de DEBYE : permanent/induit . . . . .	4
I/D Interaction de LONDON : induit/induit . . . . .	5
I/E Bilan et comparaison . . . . .	5
I/F Forces répulsives et distance des interactions . . . . .	6
<b>II Températures de changement d'état</b> . . . . .	<b>6</b>
II/A Influence de la polarité . . . . .	7
II/B Influence de la polarisabilité . . . . .	7
<b>III Liaison hydrogène</b> . . . . .	<b>8</b>
III/A Introduction . . . . .	8
III/B Définition et exemples . . . . .	8
<b>IV Solvants</b> . . . . .	<b>9</b>
IV/A Classement . . . . .	9
IV/B Solubilité, miscibilité . . . . .	10

## ✂ Capacités exigibles

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Interactions de VAN DER WAALS. Liaison hydrogène ou interaction par pont hydrogène.   | <input type="checkbox"/> Interpréter l'évolution de températures de changement d'état de corps purs moléculaires à l'aide de l'existence d'interactions de VAN DER WAALS ou par pont hydrogène. |
| <input type="checkbox"/> Citer les ordres de grandeur énergétiques des interactions de VAN DER WAALS et de liaisons hydrogène.                             | <input type="checkbox"/> Associer une propriété d'un solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques.   |
| <input type="checkbox"/> Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. | <input type="checkbox"/> Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants.   |
| <input type="checkbox"/> Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.  | <input type="checkbox"/> Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.  |

---

 ✓ L'essentiel
 

---

 📖 Définitions
 

---

- AM3.1 : Interactions de VAN DER WAALS 3
- AM3.2 : Interaction de KEESOM . . . . 4
- AM3.3 : Interaction de DEBYE . . . . 5
- AM3.4 : Interaction de LONDON . . . . 5
- AM3.5 : Liaison hydrogène . . . . . 8
- AM3.6 : Permittivité relative, dispersion 9
- AM3.7 : Solubilité et miscibilité . . . . 10

 ⚙️ Propriétés
 

---

- AM3.1 : Interaction dipôle/charge . . . 3
- AM3.2 : Interaction dipôle/dipôle . . . 3
- AM3.3 : Interaction dipôle/polarisable 4
- AM3.4 : Interaction polarisable/polarisable 5
- AM3.5 : Forces répulsives . . . . . 6
- AM3.6 : Changement d'état . . . . . 6
- AM3.7 : Caractéristiques des solvants . 9
- AM3.8 : Dissolution dans l'eau . . . . . 10

 ≡ Démonstrations
 

---

- AM3.1 : Interaction dipôle/charge . . . 3
- AM3.2 : Interaction dipôle/dipôle . . . 3
- AM3.3 : Interaction dipôle/polarisable 4
- AM3.4 : Interaction polarisable/polarisable 5

 💡 Interprétations
 

---

- AM3.1 : Interaction dipôle/dipôle . . . 4
- AM3.2 : Pouvoir dispersant . . . . . 9

 ↗️ Exemples
 

---

- AM3.1 : Moment dipolaire et  $T_{\text{chgt état}}$  7
- AM3.2 : Polarisabilité et  $T_{\text{chgt état}}$  . . . 7
- AM3.3 : Effet de la liaison hydrogène . 8
- AM3.4 : LH au quotidien . . . . . 9
- AM3.5 : Solvants polaires et apolaires . 10
- AM3.6 : Solvants . . . . . 11

 ❤️ Points importants
 

---

- AM3.1 : Bilan VAN DER WAALS . . . . . 5
  - AM3.2 : Changement d'état et VDW . 7
  - AM3.3 : Moment dipolaire et  $T_{\text{chgt état}}$  7
  - AM3.4 : Polarisabilité et  $T_{\text{chgt état}}$  . . . 7
  - AM3.5 : Caractéristiques de la LH . . . 8
  - AM3.6 : Choisir un solvant . . . . . 11
-

# I Interactions de VAN DER WAALS

## ♥ Définition AM3.1 : Interactions de VAN DER WAALS

Les interactions de VAN DER WAALS regroupent trois types d'interactions électrostatiques **attractives et additives** à faible distance entre les molécules, associées à une énergie potentielle d'interaction de la forme

### I/A Interaction dipôle/charge

Physiquement, un moment dipolaire traduit une **dissymétrie de charges** entre deux « extrémités » d'une molécule. Cette dissymétrie rend la molécule capable d'**interagir avec d'autres charges** :

#### ♥ Propriété AM3.1 : Interaction dipôle/charge

Lors d'une interaction électrostatique charge/dipôle, la charge est en équilibre stable en s'alignant sur le dipôle, et se rapproche de la partie de charge opposée.

FIGURE AM3.1 – Interaction électrostatique entre un dipôle et une charge.

#### Démonstration AM3.1 : Interaction dipôle/charge

Une charge positive placée à proximité de la molécule est globalement attirée par l'extrémité chargée  $\delta^-$  et globalement repoussée par l'extrémité chargée  $\delta^+$ . C'est bien sûr le contraire pour une charge négative.

### I/B Interaction de KEESOM : permanent/permanent

Le mécanisme discuté précédemment se généralise aux cas d'une **interaction entre deux dipôles**.

#### ♥ Propriété AM3.2 : Interaction dipôle/dipôle

Lors d'une interaction électrostatique entre deux dipôles (permanents), ils trouvent un équilibre stable en s'alignant l'un sur l'autre, et rapprochent leurs charges opposées.

FIGURE AM3.2 – Interaction de KEESOM entre deux dipôles permanents

#### Démonstration AM3.2 : Interaction dipôle/dipôle

La charge  $\delta^-$  du dipôle 2 tend à se placer derrière la charge  $\delta^+$  du dipôle 1, et réciproquement. On peut alors montrer que la position d'équilibre du dipôle 2 est celle où il est aligné avec le dipôle 1.

**Interprétation AM3.1 : Interaction dipôle/dipôle**

Ainsi, un ensemble de molécules va avoir des **propriétés différentes** selon leur **moment dipolaire** : si les moments dipolaires sont **élevées**, l'**interaction** électrostatique sera plus **forte** donc il sera plus difficile de les séparer ; on tendra à avoir quelque chose de plutôt solide ou de plutôt gazeux. On caractérise cette interaction par une **énergie de liaison**, correspondant à l'énergie nécessaire pour casser les liaisons d'1 mol de composé.

Ce mécanisme d'interaction entre deux dipôles permanents définit l'interaction de KEESOM, qui fait partie des interactions de VAN DER WAALS. On peut résumer ses propriétés :

**♥ Définition AM3.2 : Interaction de KEESOM**

◇ **Nature** :

◇ **Énergie potentielle** :

avec  $\mu_A$  et  $\mu_B$  les moments dipolaires de A et B,  $k$  une constante physique (dépendant de  $T$ ).

◇ **Énergie de liaison** :

Cette interaction est **assez faible** car elle dépend de l'orientation des dipôles.

**Interaction de DEBYE : permanent/induit****♥ Rappel AM3.1 : Polarisabilité**

La **capacité** du **nuage électronique** d'une molécule de **se déformer** est quantifiée par sa **polarisabilité**, nombre sans dimension souvent noté  $\alpha$ .

En général, une molécule est d'autant **plus polarisable** qu'elle est « **volumineuse** », ce qui est souvent équivalent à dire que sa masse molaire/son numéro atomique est élevé(e).

**♥ Propriété AM3.3 : Interaction dipôle/polarisable**

Lors d'une interaction entre un dipôle et toute molécule polarisable, le nuage électronique de cette dernière se **déforme** sous l'action du dipôle ; cette déformation l'amène à avoir à son tour un **moment dipolaire induit** qui s'oriente de la même manière que précédemment.

**FIGURE AM3.3** – Interaction de DEBYE entre un dipôle permanent et un dipôle induit.

**Démonstration AM3.3 : Interaction dipôle/polarisable**

Une molécule polaire crée un **champ électrique** autour d'elle ; ainsi, une molécule à proximité, même apolaire, voit ses **électrons** subir la **force de LORENTZ** et son **nuage électronique** se **déforme** : un **excès de charge négative**  $\delta^-$  se forme au voisinage de la charge partielle  $\delta^+$  de la molécule polaire, et l'opposé de l'autre côté, créant un moment dipolaire induit, plus faible.

Ce dipôle induit interagit alors avec le dipôle permanent de l'autre molécule comme pour l'interaction de KEESOM : cette interaction particulière est celle dite de DEBYE.

### ♥ Définition AM3.3 : Interaction de DEBYE

◇ Nature :

◇ Énergie potentielle :

avec  $\mu_A$  le moment dipolaire de A et  $\alpha_B$  la polarisabilité de B,  $k'$  constante (dépend de  $T$ ).

◇ Énergie de liaison :

L'effet est donc en général comparable à celui des interactions de KEESOM, et cette énergie sera d'autant plus grande (en valeur absolue) que le dipôle permanent sera grand et que la polarisabilité aussi (donc molécule apolaire grande).

## I/D Interaction de LONDON : induit/induit

### ♥ Propriété AM3.4 : Interaction polarisable/polarisable

Lors d'une interaction entre deux molécules polarisables, il se crée **deux moments induits** de l'une sur l'autre, donnant lieu à une autre interaction électrostatique.

### Démonstration AM3.4 : Interaction polarisable/polarisable

Plus deux molécules sont polarisables, et plus elles vont être capables de déformer leur nuage électronique sous l'action de l'autre, et ce même si elles sont globalement apolaires ; ces excès de charges négatives créent alors des moments induits.

Ces moments dipolaires peuvent ensuite interagir entre eux, ce qui se traduit globalement par une interaction attractive entre les molécules, appelée interaction de LONDON.

### ♥ Définition AM3.4 : Interaction de LONDON

◇ Nature :

◇ Énergie potentielle :

avec  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$  la polarisabilité de A et B,  $k''$  une constante physique (dépendant de  $T$ ).

◇ Énergie de liaison :

Les interactions de LONDON peuvent donc être largement dominantes sur les deux autres **selon les polarisabilités** mises en jeu.

## I/E Bilan et comparaison

### Important AM3.1 : Bilan VAN DER WAALS

Nom	Nature	Type d'interaction	Condition d'existence	Énergie de liaison
KEESOM	attractive	permanent-permanent	molécules polaires	$1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
DEBYE	attractive	permanent-induit	1 polaire, 1 polarisable	$0,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
LONDON	attractive	induit-induit	molécules polarisables	$10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Les interactions de VAN DER WAALS sont faibles par rapport à une liaison covalente, mais existent entre **toutes les molécules** et sont responsables des **propriétés de la matière à une grande échelle**.

### ♥ Ordre de grandeur AM3.1 : interactions de VAN DER WAALS

Espèce	Moment dipolaire (D)	Polarisabilité	Contributions relatives (%)		
			KEESOM	DEBYE	LONDON
He	0	0,2	0	0	100
H <sub>2</sub>	0	0,79	0	0	100
H <sub>2</sub> O	1,85	1,48	69	7	24
NH <sub>3</sub>	1,47	2,22	34	9	57
HCl	1,08	2,63	9	5	86
HBr	0,79	3,61	2	2	96

## I/F Forces répulsives et distance des interactions

### ♥ Propriété AM3.5 : Forces répulsives

Malgré ces interactions, les nuages électroniques finissent toujours par se **repousser** ; les interactions électriques étant conservatives, on leur associe une **énergie potentielle de répulsion** à faible distance, assurant un équilibre mécanique stable :

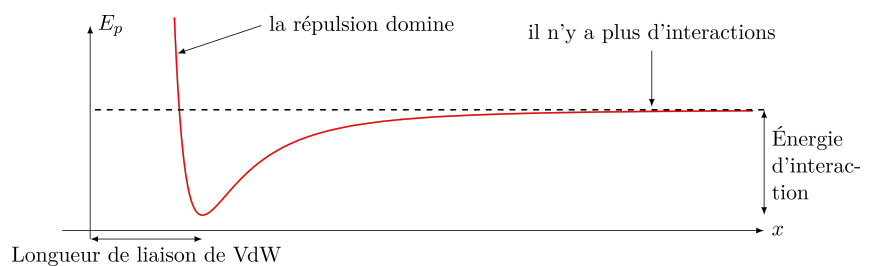


FIGURE AM3.4 – Énergie potentielle totale entre deux molécules.

Longueur de liaison

Énergie de liaison

## II Températures de changement d'état

### ♥ Propriété AM3.6 : Changement d'état

L'état physique d'un corps pur résulte de la **compétition** entre son **énergie de cohésion** liée aux **interactions de VDW** (puits de potentiel Figure AM3.4) et l'**énergie thermique** qui tend à **écarter les molécules entre elles**. En ordres de grandeur, on a

Énergie VDW

Énergie thermique

**Important AM3.2 : Changement d'état et VDW**

**II/A Influence de la polarité**

**Important AM3.3 : Moment dipolaire et  $T_{\text{chgt état}}$**

**Exemple AM3.1 : Moment dipolaire et  $T_{\text{chgt état}}$**

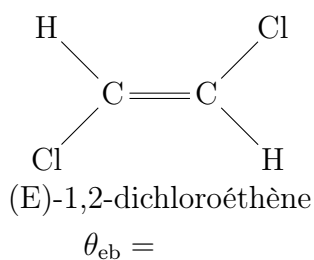
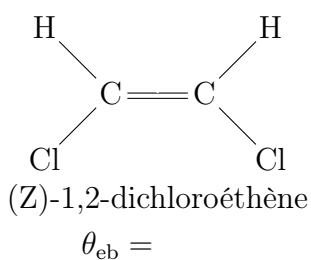
TABLEAU AM3.1

Édifice	$\mu$ (D)	$\theta_{\text{eb}}$ (°C)
CO	0,112	
NO	0,153	

◇

◇

D'où



◇

◇

D'où

**II/B Influence de la polarisabilité**

**Important AM3.4 : Polarisabilité et  $T_{\text{chgt état}}$**

**Exemple AM3.2 : Polarisabilité et  $T_{\text{chgt état}}$**

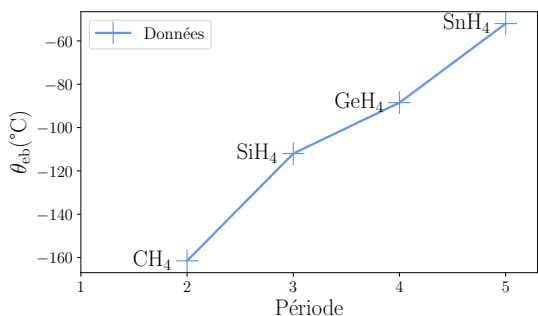


FIGURE AM3.5 –  $\theta_{\text{eb}}$  14<sup>e</sup> colonne

◇

◇

Ainsi

TABLEAU AM3.2 –  $\theta_{\text{chgt}}$  état dihalogènes

Édifice	$\theta_{\text{fus}}(^{\circ}\text{C})$	$\theta_{\text{eb}}(^{\circ}\text{C})$
$\text{Cl}_2$	-102	-34
$\text{Br}_2$	-7	59
$\text{I}_2$	113	185

◇

◇

Ainsi

### III Liaison hydrogène

#### III/A Introduction

##### ♥ Exemple AM3.3 : Effet de la liaison hydrogène

La polarisabilité décroît notablement en remontant une colonne du tableau périodique ; ainsi, en considérant les interactions de VAN DER WAALS, on s'attend à ce que :

- a)  $\text{NH}_3$  bouille à  $\approx -130^{\circ}\text{C}$  ; b)  $\text{HF}$  bouille à  $\approx -120^{\circ}\text{C}$  ; c)  $\text{H}_2\text{O}$  bouille à  $\approx -80^{\circ}\text{C}!!$

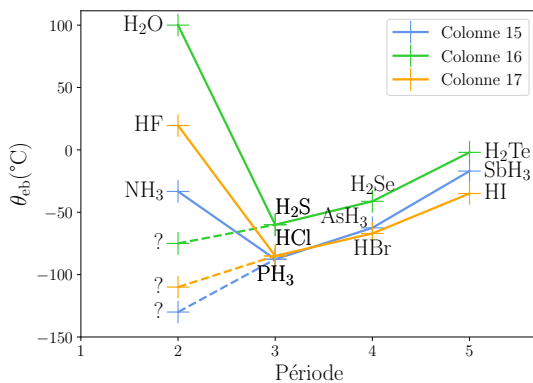


FIGURE AM3.6 – En pointillé les températures attendues avec VDW uniquement, en trait plein températures observées.

TABLEAU AM3.3 – Chloroéthane et éthanol.

Nom	Représentation	$\mu$ (D)	$\theta_{\text{eb}}(^{\circ}\text{C})$
Chloroéthane	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	2,06	12
Éthanol	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	1,71	60

**Observation.** En dépit d'une polarisabilité **et** d'un moment dipolaire plus faible, l'éthanol a une plus grande cohésion que le chloroéthane.

#### III/B Définition et exemples

##### ♥ Définition AM3.5 : Liaison hydrogène

Une **liaison hydrogène** entre deux molécules s'établit entre un **douplet non liant** sur **X électronégatif** et un **atome H porté par Y électronégatif**. Elle se représente par un trait pointillé.

##### Important AM3.5 : Caractéristiques de la LH

Énergie de liaison

Longueur de liaison





### ♥ Exemple AM3.5 : Solvants polaires et apolaires

Solvant	Eau <sup>1</sup>	Méthanol	Ammoniac	Propanone <sup>2</sup>	Cyclohexane
LEWIS		$\text{CH}_3-\bar{\text{O}}-\text{H}$			
Polarité $\mu$ (D)					
Proticité					
$\epsilon_r$	78,5	32,6	25,0	20,7	2,1
Dispersant					

<sup>1</sup> L'eau est, pour toutes ces caractéristiques, l'un des meilleurs solvants sur Terre.

<sup>2</sup> Communément appelé acétone.

## IV/B Solubilité, miscibilité

### IV/B) 1 Définition

#### ♥ Définition AM3.7 : Solubilité et miscibilité

Solubilité

Miscibilité

### IV/B) 2 Mise en solution d'espèces ioniques

#### ♥ Propriété AM3.8 : Dissolution dans l'eau

Dans l'eau, les solides ioniques se dissolvent en trois étapes <sup>a</sup>, par exemple :

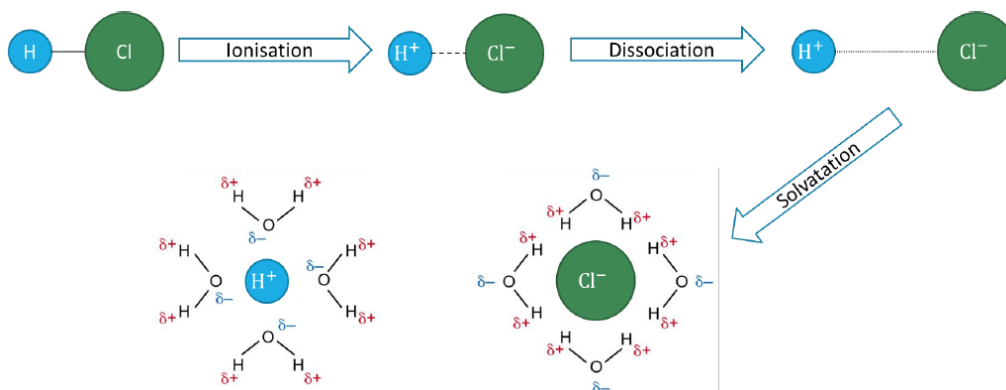
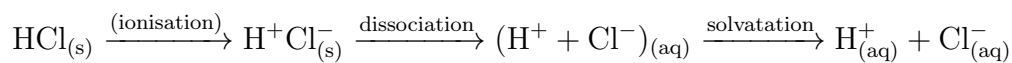


FIGURE AM3.7 – Schéma du processus de solvatation de HCl dans l'eau

- ◇ **Ionisation :**
- ◇ **Dissociation :**
- ◇ **Solvatation :**

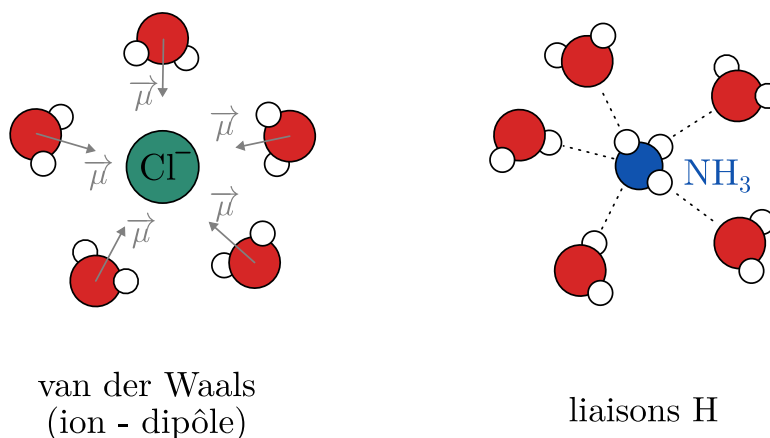
Notamment, si les caractéristiques du soluté et du solvant sont similaires, il suffit de peu d'énergie/température pour que le processus se passe. Il y a de nombreuses vidéos en ligne<sup>2</sup>. Ainsi,

### Important AM3.6 : Choisir un solvant

- ◇
- ◇

### ♥ Exemple AM3.6 : Solvants

- ◇ Le glucose est très soluble dans l'eau :  $700 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $T_{\text{amb}}$ . Il est en effet protique comme l'eau et réalise de nombreuses liaisons hydrogènes.
- ◇ Le diiode est apolaire, il est donc peu soluble dans l'eau, mais il l'est en revanche dans le cyclohexane.
- ◇ L'eau est un des meilleurs solvants en combinant ses propriétés



**FIGURE AM3.8** – Solvatation de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NH}_3$  par l'eau

a. L'étape d'ionisation nécessite un solvant **très polaire**.

2. <https://www.youtube.com/watch?v=xdedxfhcpWo>