

Propriétés physico-chimiques macroscopiques

📖 Sommaire

I Interactions de VAN DER WAALS	3
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
II Températures de changement d'état	6
II/A Influence de la polarité	7
II/B Influence de la polarisabilité	7
III Liaison hydrogène	8
III/A Introduction	8
III/B Définition et exemples	8
IV Solvants	9
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

$$\mathcal{E}_{p,vdW} = -\frac{A}{d^6}$$

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** : force entre 2 molécules polaires (dipôle permanent/dipôle permanent).

◇ **Énergie potentielle** :

$$\mathcal{E}_p = -k \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{d^6}$$

avec μ_A et μ_B les moments dipolaires de A et B, k une constante physique (dépendant de T).

◇ **Énergie de liaison** : $[0,5 ; 3] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

I/C 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 α .

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** : force entre 1 molécule polaire et 1 polarisable (dipôle permanent/dipôle induit).

◇ **Énergie potentielle** :

$$\mathcal{E}_p = -k' \frac{\mu_A^2 \alpha_B}{d^6}$$

avec μ_A le moment dipolaire de A et α_B la polarisabilité de B, k' constante (dépend de T).

◇ **Énergie de liaison** : [0,02 ; 0,5] kJ·mol⁻¹

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** : force entre 2 molécules polarisables (dipôle induit/dipôle induit).

◇ **Énergie potentielle** :

$$\mathcal{E}_p = -k'' \frac{\alpha_A \alpha_B}{d^6}$$

avec α_A et α_B la polarisabilité de A et B, k'' une constante physique (dépendant de T).

◇ **Énergie de liaison** : [0,5 ; 30] kJ·mol⁻¹

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 kJ·mol ⁻¹
DEBYE	attractive	permanent-induit	1 polaire, 1 polarisable	0,1 kJ·mol ⁻¹
LONDON	attractive	induit-induit	molécules polarisables	10 kJ·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 ₂	0	0,79	0	0	100
H ₂ O	1,85	1,48	69	7	24
NH ₃	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 :

$$\mathcal{E}_{p,\text{rep}} = +\frac{B}{d^{12}}$$

$$\mathcal{E}_{p,\text{tot}} = \underbrace{-\frac{A}{d^6}}_{\text{attraction}} + \underbrace{\frac{B}{d^{12}}}_{\text{répulsion}}$$

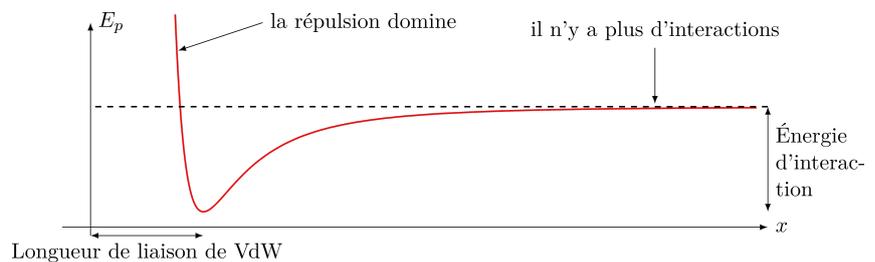


FIGURE AM3.4 – Énergie potentielle totale entre deux molécules.

Longueur de liaison

$$L_{\text{vdW}} \approx [300 ; 500] \text{ pm}$$

Énergie de liaison

$$\mathcal{E}_{\text{vdW}} \approx 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

$$\mathcal{E}_{\text{vdW}} \approx 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Énergie thermique

$$\mathcal{E}_{\text{th}} \approx RT \approx 2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Important AM3.2 : Changement d'état et VDW

Plus les interactions de VDW sont fortes, plus les températures de changement d'état sont élevées.

II/A Influence de la polarité**Important AM3.3 : Moment dipolaire et $T_{\text{chgt état}}$**

Plus le **moment dipolaire est grand**, plus les espèces ont une forte cohésion, et donc plus la **température** de changement d'état est **élevée** (à polarisabilité proche).

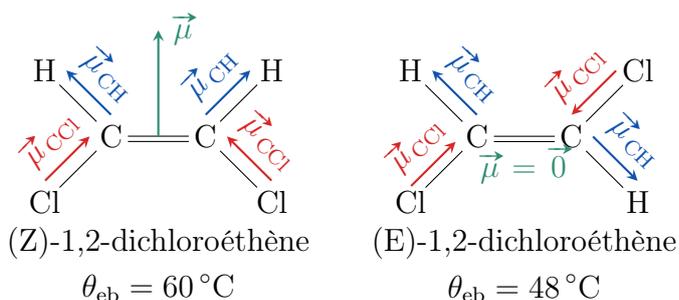
Exemple AM3.1 : Moment dipolaire et $T_{\text{chgt état}}$ **TABLEAU AM3.1**

Édifice	μ (D)	θ_{eb} (°C)
CO	0,112	-191,5
NO	0,153	-151,8

◇ Même taille et éléments proches \Rightarrow même polarisabilité \Rightarrow même LONDON.

◇ $\mu_{\text{NO}} > \mu_{\text{CO}} \Rightarrow$ DEBYE et KEESOM \nearrow

D'où $\theta_{\text{eb,NO}} > \theta_{\text{eb,CO}}$



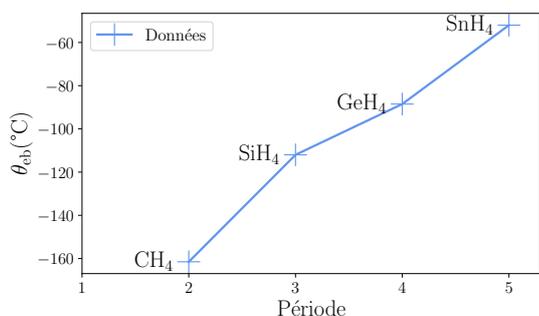
◇ Même taille \Rightarrow même $\alpha \Rightarrow$ même LONDON

◇ $\mu_{\text{Z}} > \mu_{\text{E}} \Rightarrow$ DEBYE et KEESOM \nearrow

D'où $\theta_{\text{eb,Z}} > \theta_{\text{eb,E}}$

II/B Influence de la polarisabilité**Important AM3.4 : Polarisation et $T_{\text{chgt état}}$**

Plus une molécule est **polarisable**, c'est-à-dire grande en taille, plus les températures de changement d'état sont **élevées**.

Exemple AM3.2 : Polarisation et $T_{\text{chgt état}}$ **FIGURE AM3.5** – θ_{eb} 14^e colonne

◇ Molécules pratiquement apolaires (géométrie AX₄ symétrique) \Rightarrow peu de DEBYE et KEESOM;

◇ $\alpha \nearrow$ avec $n \Rightarrow$ LONDON \nearrow avec n

Ainsi $T_{\text{eb}} \nearrow$ avec α

TABLEAU AM3.2 – θ_{chgt} état dihalogènes

Édifice	$\theta_{\text{fus}}(^{\circ}\text{C})$	$\theta_{\text{eb}}(^{\circ}\text{C})$
Cl_2	-102	-34
Br_2	-7	59
I_2	113	185

◇ Molécules apolaires \Rightarrow pas de DEBYE et KEESOM ;

◇ $\alpha \nearrow$ avec $n \Rightarrow$ LONDON \nearrow avec n

Ainsi

$$T_{\text{eb}} \nearrow \text{ avec } \alpha$$

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) NH_3 bouille à $\approx -130^{\circ}\text{C}$; b) HF bouille à $\approx -120^{\circ}\text{C}$; c) H_2O bouille à $\approx -80^{\circ}\text{C}!!$

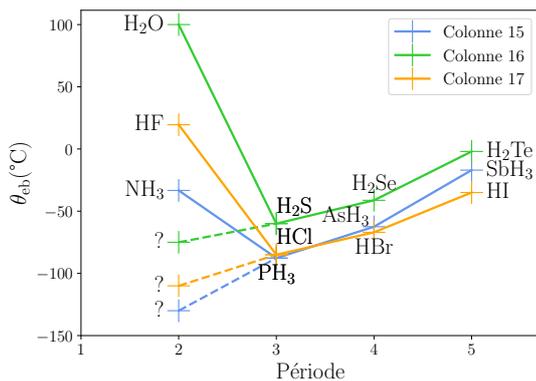


FIGURE AM3.6 – En pointillé les températures attendues avec VDW uniquement, en trait plein températures observées.

TABLEAU AM3.3 – Chloroéthane et éthanol.

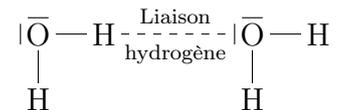
Nom	Représentation	μ (D)	$\theta_{\text{eb}}(^{\circ}\text{C})$
Chloroéthane	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	2,06	12
Éthanol	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	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 doublet non liant sur X électro-négatif et un atome H porté par Y électro-négatif. Elle se représente par un trait pointillé.



Important AM3.5 : Caractéristiques de la LH

Énergie de liaison

$$\mathcal{E}_{\text{covalente}} \gg \mathcal{E}_{\text{LH}} \gg \mathcal{E}_{\text{vdW}}$$

$\approx 500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \gg \approx 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \gg \approx 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Longueur de liaison

$$L_{\text{covalente}} \ll L_{\text{LH}} \ll L_{\text{vdW}}$$

$\approx 100 \text{ pm} \ll \approx 200 \text{ pm} \ll \approx 400 \text{ pm}$

Exemple AM3.4 : LH au quotidien

- ◇ Les LH expliquent la cohésion dans la double hélice de l'ADN, *via* la correspondance entre adénine et thymine d'une part, et entre guanine et cytosine d'autre part.
- ◇ Les LH expliquent la cohésion entre les fibres de Kevlar.
- ◇ Les LH expliquent la haute température d'ébullition de nombreux composés chimiques, notamment celle de l'eau.

IV Solvants**IV/A Classement****♥ Propriété AM3.7 : Caractéristiques des solvants**

Les solvants sont classés selon 3 caractéristiques :

- 1) Leur caractère **polaire ou apolaire** ;
- 2) Leur caractère **protique ou aprotique** (capable de liaisons hydrogène ou pas) ;
- 3) Leur **pouvoir dispersant**.

♥ Définition AM3.6 : Permittivité relative, dispersion

La **permittivité relative** d'un solvant est une constante, notée ε_r ¹ avec $\varepsilon_r > 1$, caractérisant sa capacité à séparer deux ions. Plus elle est grande, plus il est **dispersant**, c'est-à-dire capable de séparer des charges. On a :

- | | | |
|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| a) $01 < \varepsilon_r < 20$ | b) $20 < \varepsilon_r < 40$ | c) $40 < \varepsilon_r \lesssim 100$ |
| \Rightarrow peu dispersant ; | \Rightarrow dispersant ; | \Rightarrow très dispersant. |

On dit que l'interaction entre les ions est *écrantée* par le solvant.

♥ Interprétation AM3.2 : Pouvoir dispersant

Lorsque deux ions de charges opposées $\pm q$ sont séparés d'une distance d , ils exercent l'un sur l'autre une force attractive, qui dépend du milieu qui les sépare :

Dans le vide

$$F_0 = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 d^2}$$

avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide.

Milieu non-vide (solvant)

$$F_{\text{milieu}} = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r d^2} = F_0 \times \frac{1}{\varepsilon_r}$$

avec ε_r la permittivité relative du milieu.

Autrement dit, quand un solvant s'infiltré **entre deux ions**, le milieu entre les deux change et ils sont **moins attirés entre eux**.

1. Cette grandeur est reliée à l'indice optique d'un milieu : on a $n = \sqrt{\varepsilon_r}$.

♥ Exemple AM3.5 : Solvants polaires et apolaires

Solvant	Eau ¹	Méthanol	Ammoniac	Propanone ²	Cyclohexane
LEWIS		$\text{CH}_3-\bar{\text{O}}-\text{H}$			
Polarité μ (D)	Polaire 1,85	Polaire 1,65	Polaire 1,30	Polaire 2,77	Apolaire 0
Proticité	Protique	Protique	Protique	Aprotique	Aprotique
ϵ_r	78,5	32,6	25,0	20,7	2,1
Dispersant	Fortement	Oui	Oui	Oui	Presque pas

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

² Communément appelé acétone.

IV/B Solubilité, miscibilité

IV/B) 1 Définition

♥ Définition AM3.7 : Solubilité et miscibilité

Solubilité

La solubilité d'un **solide**, appelé soluté, est la **quantité maximale** qu'il est possible de **dissoudre** dans un litre de solution d'un solvant. Elle s'exprime en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Miscibilité

On parle de miscibilité pour caractériser la capacité de **deux liquides** à se **mélanger** pour former une solution homogène.

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 ^a, par exemple :

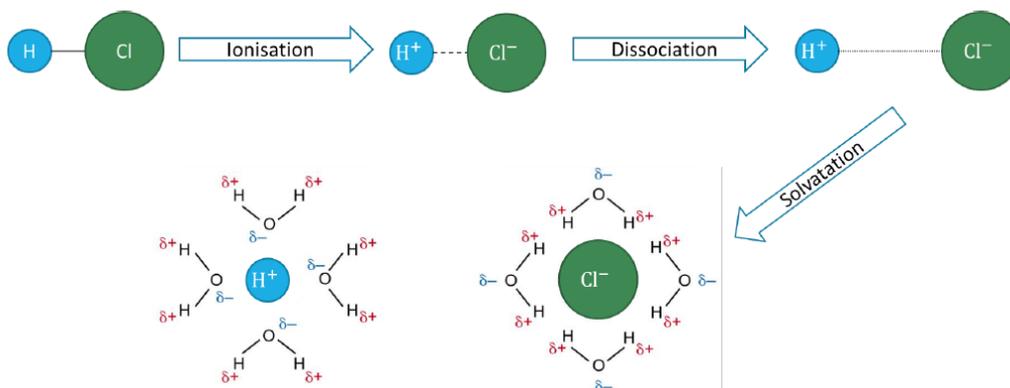
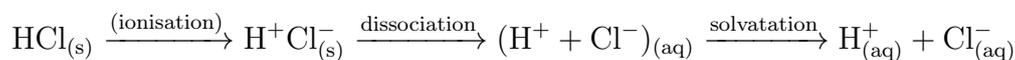


FIGURE AM3.7 – Schéma du processus de solvatation de HCl dans l'eau

- ◇ **Ionisation** : lorsque la molécule de solvant possède un moment dipolaire permanent, elle peut ioniser les éléments ;
- ◇ **Dissociation** : le solvant affaiblit les interactions à l'intérieur du soluté pur. Cette étape est reliée à la **permittivité** du solvant.
- ◇ **Solvatation** : le solvant augmente ses interactions avec le soluté. La qualité dépend de leurs **polarités** et de leurs **proticités**.

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 ligne². Ainsi,

Important AM3.6 : Choisir un solvant

- ◇ Un solvant dissout des composés semblables ;
- ◇ Deux solvants semblables sont miscibles.

Qui se ressemble s'assemble !

♥ Exemple AM3.6 : Solvants

- ◇ Le glucose est très soluble dans l'eau : $700 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à T_{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

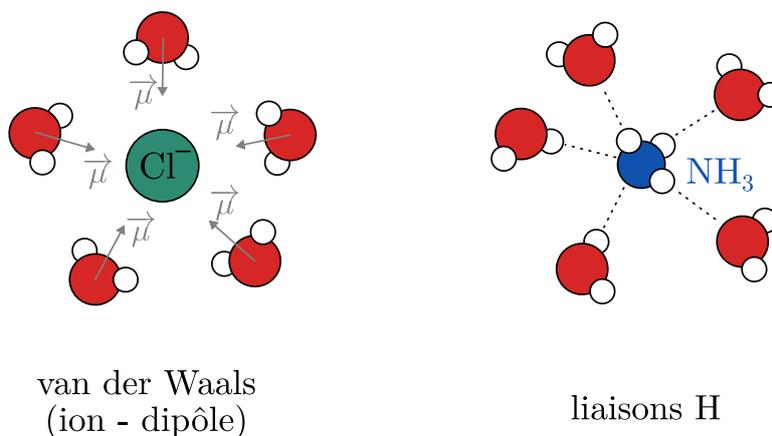


FIGURE AM3.8 – Solvatation de Cl^- et NH_3 par l'eau

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

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