

Des molécules à la matière

Sommaire

I Interactions intermoléculaires	2
I/A Polarisabilité	2
I/B Interactions de VAN DER WAALS	2
I/C Liaison hydrogène	3
II Propriétés physico-chimiques macroscopiques	3
II/A Températures de changement d'état	3
II/B Solvants	5

Capacités exigibles

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ☐ Interactions de VAN DER WAALS. Liaison hydrogène ou interaction par pont hydrogène. ☐ Citer les ordres de grandeur énergétiques des interactions de VAN DER WAALS et de liaisons hydrogène. ☐ Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. ☐ Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique. | <ul style="list-style-type: none"> ☐ 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. ☐ Associer une propriété d'un solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques. ☐ Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. ☐ Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique. |
|---|---|

L'essentiel

Définitions

- ☐ AM2.1 : Moment dipolaire induit et polarisabilité 2
- ☐ AM2.2 : Interactions de VAN DER WAALS 2
- ☐ AM2.3 : Liaison hydrogène 3
- ☐ AM2.4 : Permittivité relative, dispersion 5
- ☐ AM2.5 : Solubilité et miscibilité 6

Propriétés

- ☐ AM2.1 : Polarisation 2

Démonstrations

- ☐ AM2.1 : Polarisation 2

Interprétations

- ☐ AM2.1 : Moment dipolaire induit 2
- ☐ AM2.2 : Pouvoir dispersant 5

Exemples

- ☐ AM2.1 : Liaison hydrogène au quotidien 3
- ☐ AM2.2 : Solvants polaires et apolaires 5
- ☐ AM2.3 : Solvants 6

Points importants

- ☐ AM2.1 : Interactions de VAN DER WAALS 2
- ☐ AM2.2 : Bilan des énergies et longueurs de liaison 3
- ☐ AM2.3 : Changement d'état et vdW 3
- ☐ AM2.4 : Caractéristiques des solvants 5
- ☐ AM2.5 : Choisir un solvant 6

I Interactions intermoléculaires

En tant que constituants électrostatiques, les molécules peuvent **interagir entre elles** par des forces électrostatiques, à **plus grande échelle que celle des liaisons covalentes**. Ce sont ces forces qui vont assurer la **cohésion d'ensembles de molécules**, desquelles découlent les **états de la matière**.

I/A Polarisabilité

En plus de leur possible moment dipolaire « permanent » propre à certaines molécules individuelles, **toute entité a une capacité à réagir à un champ électrique extérieur** : c'est la **polarisabilité**.

♥ Définition AM2.1 : Moment dipolaire induit et polarisabilité

Sous l'action d'un champ $\vec{E}_{\text{ext}}$ (par exemple d'un moment dipolaire extérieur), une liaison ou une molécule va posséder un **moment dipolaire induit** (par le champ), tel que

$$\vec{p}_{\text{ind}} = \alpha \vec{E}_{\text{ext}}$$

et on appelle α la **polarisabilité de la liaison** : cette grandeur, adimensionnée, décrit la **capacité d'un édifice à se déformer avec $\vec{E}$** .

Interprétation AM2.1 : Moment dipolaire induit

En présence d'un champ électrique extérieur $\vec{E}_{\text{ext}}$, notamment du moment dipolaire d'une autre molécule, une charge q subit la force de LORENTZ $\vec{F}_e = q\vec{E}_{\text{ext}}$. La répartition des charges va donc changer :

- ◇ Les charges $\oplus$ sont déplacées dans le sens de $\vec{E}_{\text{ext}}$;
- ◇ Les charges $\ominus$ sont déplacées dans le sens opposé.

Même pour un édifice apolaire un champ extérieur induit une dissymétrie de charges.

♥ Propriété AM2.1 : Polarisabilité

La polarisabilité d'une liaison augmente avec la « taille » des atomes liés et avec la multiplicité des liaisons :

$$\alpha_{\text{C-C}} < \alpha_{\text{C-F}} < \alpha_{\text{C-Cl}} \quad \text{et} \quad \alpha_{\text{C-C}} < \alpha_{\text{C=C}}$$

♥ Démonstration AM2.1 : Polarisabilité

En effet, un noyau avec 2 électrons les attire chacun très fortement, et ils sont difficiles à déloger. À l'inverse, un noyau avec 82 électrons autour attire de moins en moins ceux qui sont le plus loin, non seulement par la distance mais aussi par effet d'écrantage des électrons situés sur les couches inférieures.

De plus, même si les liaisons doubles sont plus courtes que les simples, elles sont plus facilement étirables puisqu'il y a plus d'électrons mis en jeu, donc une plus grande force LORENTZ subie.

I/B Interactions de VAN DER WAALS

♥ Définition AM2.2 : Interactions de VAN DER WAALS

On appelle interactions de VAN DER WAALS les **interactions électrostatiques attractives entre molécules**, dues à leurs **propriétés électriques permanentes ou induites**.

Important AM2.1 : Interactions de VAN DER WAALS

Les interactions de VAN DER WAALS sont **d'autant plus importantes que p et/ou α sont importantes**. La polarisabilité compte cependant plus que la polarité. En différenciant les interactions en 3, on a :

Nom	Dépendance	Énergie de liaison
KESOM	p_A et p_B	$1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
DEBYE	p_A et α_B	$0,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
LONDON	α_A et α_B	$10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Longueur de liaison

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

Énergie de liaison

$$\varepsilon_{\text{vdW}} \approx 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

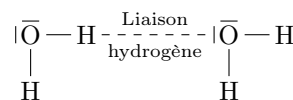
Ordre de grandeur AM2.1 : interactions de VAN DER WAALS

Espèce	p (D)	α	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/C Liaison hydrogène

♥ Définition AM2.3 : Liaison hydrogène

Une **liaison hydrogène** s'établit entre deux molécules : elle relie un **douplet non liant** sur **X** très électronégatif ($\bar{O}$, $\bar{N}$, $\bar{F}$...) et un **atome H porté** par **Y** très électronégatif ($H-O$, $H-N$, $H-F$...). Elle se représente par un **trait pointillé**.



Important AM2.2 : Bilan des énergies et longueurs de liaison

Énergie de liaison

$$\underbrace{\epsilon_{\text{covalente}}}_{\approx 500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}} \gg \underbrace{\epsilon_{\text{LH}}}_{\approx 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}} > \underbrace{\epsilon_{\text{vdW}}}_{\approx 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Longueur de liaison

$$\underbrace{L_{\text{covalente}}}_{\approx 100 \text{ pm}} < \underbrace{L_{\text{LH}}}_{\approx 200 \text{ pm}} < \underbrace{L_{\text{vdW}}}_{\approx 400 \text{ pm}}$$

Exemple AM2.1 : Liaison hydrogène au quotidien

- ◇ Elles 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.
- ◇ Elles expliquent la cohésion entre les fibres de **Kevlar**.
- ◇ Elles expliquent la plus faible densité de l'eau à l'état solide, donc la **flottabilité de la glace**.

II Propriétés physico-chimiques macroscopiques

II/A Températures de changement d'état

Important AM2.3 : Changement d'état et vdW

L'**état** solide, liquide ou gazeux d'un ensemble de molécules est dû à leur **cohésion intermoléculaire**, donc à l'intensité des interactions de VAN DER WAALS et à l'existence ou non de liaisons hydrogène. On retiendra :

$$\oplus \text{ d'interactions} \Rightarrow \oplus \text{ de cohésion} \Rightarrow T_{\text{chgt état}} \nearrow$$

♥ Outils AM2.1 : Étudier une évolution donnée

S'il peut s'avérer difficile de prévoir une température précise, il est facile de relier une **évolution de température de changement d'état** à partir de considérations simples. Il faut pour cela procéder par étapes. On regarde :

- ◇ **Polarité** : on regarde les **propriétés permanentes**. Pour ça :
 - ▷ Dans d'une molécule, quelles **liaisons** sont polaires ?
 - ▷ Avec sa **géométrie**, quel est son **moment dipolaire** ?
- ◇ **Polarisabilité** : on regarde les **propriétés induites**. Pour ça :
 - ▷ Combien d'électrons dans **une molécule** ? Combien d'électrons **comparé aux autres** ?
 - ▷ **Attention**, il faut prendre le **nombre total d'électrons**. Souvent, indiqué par **numéro atomique ou masse molaire** (Z ou M).

◇ **Liaison hydrogène** : on regarde la possibilité de faire des liaisons hydrogène. Pour ça :

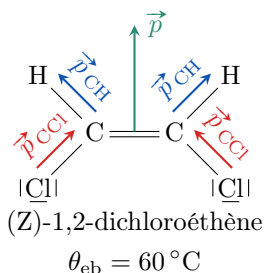
- ▷ Est-ce qu'il existe O, N, F... **avec un DnL** ?
- ▷ Est-ce qu'il existe H porté par O, N, F... d'une **autre molécule** ?

Application AM2.1 : $T_{\text{chgt état}}$

Prédire la comparaison des températures des composés suivants.

TABLEAU AM2.1

Édifice	p (D)	$\theta_{\text{eb}}(^{\circ}\text{C})$
CO	0,112	-191,5
NO	0,153	-151,8



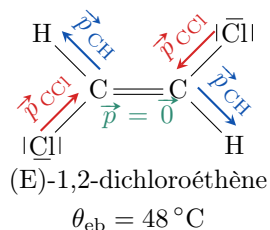
◇ Même taille et éléments proches $\Rightarrow$ même α

◇ $p_{\text{NO}} > p_{\text{CO}} \Rightarrow \text{VDW} \nearrow$

◇ Pas de H, pas de LH possible $\Rightarrow$ pas d'influence

D'où

$$\theta_{\text{eb,NO}} > \theta_{\text{eb,CO}}$$



◇ Même taille $\Rightarrow$ même α

◇ $p_{\text{Z}} > p_{\text{E}} \Rightarrow \text{VDW} \nearrow$

◇ H relié à C, pas de LH possible

D'où

$$\theta_{\text{eb,Z}} > \theta_{\text{eb,E}}$$

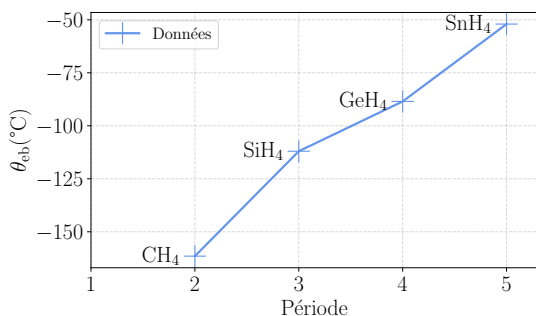


FIGURE AM2.1 – θ_{eb} 14^e colonne

Ces molécules ont une géométrie tétraédrique. Expliquer l'évolution des θ_{eb} .

◇ Toutes apolaires (géométrie AX_4 symétrique) ;

◇ $\alpha \nearrow$ avec $n \Rightarrow \text{VDW} \nearrow$ avec n

◇ Pas de O, N, F ou Cl $\Rightarrow$ pas de LH possible

Ainsi

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

TABLEAU AM2.2 – Justifier.

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

◇ Toutes apolaires ;

◇ $\alpha \nearrow$ avec $n \Rightarrow \text{VDW} \nearrow$ avec n

◇ Pas de H, pas de LH possible

Ainsi

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

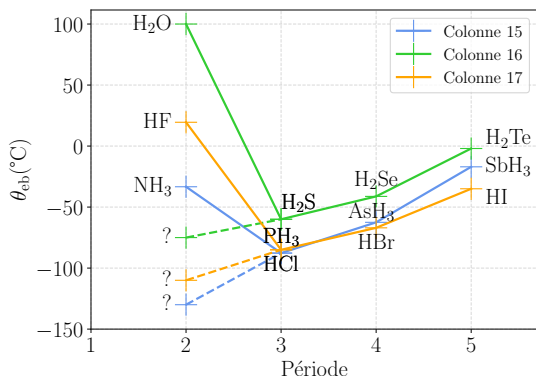
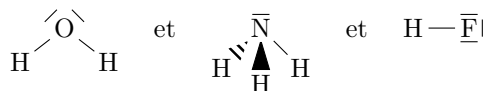


FIGURE AM2.2 – Justifier.

On donne les représentations de CRAM suivantes :



1 $n = 2$:

◇ $\approx$ même α car même $N_{\text{e, tot}}$

◇ $p_{\text{X-H}} \nearrow$ avec la colonne car $\chi_{\text{X}} \nearrow$, mais $\vec{p}_{\text{tot}}^{16} > \vec{p}_{\text{tot}}^{15} > \vec{p}_{\text{tot}}^{17}$ car coudée et pyramidale somment les moments

◇ O, N, F avec DnL **et** H relié à O, N et F : LH!

2 $n \geq 3$:

◇ Pour une même famille :

- ▷ $p \searrow$ car $\chi \searrow$
- ▷ mais $\alpha \nearrow$ car $Z \nearrow \nearrow$, donc VDW $\nearrow$
- ▷ Pas de O, N, F, pas de LH.

2 $n \geq 3$:

◇ Pour une même période :

- ▷ $\approx$ même α car même $N_{\text{é, tot}}$
- ▷ $p_{\text{X-H}} \nearrow$ avec la colonne car $\chi_{\text{X}} \nearrow$, mais $\vec{p}_{\text{tot}}^{16} > \vec{p}_{\text{tot}}^{15} > \vec{p}_{\text{tot}}^{17}$ car coudée et pyramidale somment les moments
- ▷ Pas de O, N, F, pas de LH.

II/B Solvants

Important AM2.4 : 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 AM2.4 : Permittivité relative, dispersant

La **permittivité relative** d'un solvant est une constante, notée ϵ_r ¹ > 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 :

- ◇ $01 < \epsilon_r < 20 \Rightarrow$ peu dispersant ; ◇ $20 < \epsilon_r < 40 \Rightarrow$ dispersant ; ◇ $40 < \epsilon_r \lesssim 100 \Rightarrow$ très dispersant

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

Interprétation AM2.2 : Pouvoir dispersant

La force entre deux ions de charges opposées $\pm q$ séparés d'une distance d dépend du milieu qui les sépare :

Dans le vide

$$F_0 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 d^2}$$

avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide.

Milieu non-vide (solvant)

$$F_{\text{milieu}} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d^2} = F_0 \times \frac{1}{\epsilon_r}$$

avec ϵ_r la permittivité relative du milieu.

Quand un **solvant** s'infiltre **entre deux ions**, il **change le milieu** et ils sont **moins attirés entre eux**.

Exemple AM2.2 : Solvants polaires et apolaires

Solvant	Eau ¹	Méthanol	Ammoniac	Propanone ²	Cyclohexane
LEWIS		<chem>CH3-O-H</chem>			
Polarité p (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.

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

Définition AM2.5 : 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.

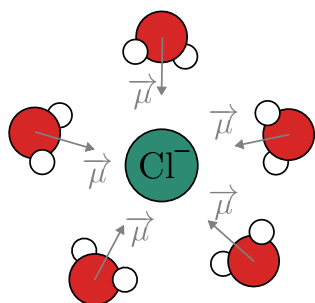
Important AM2.5 : Choisir un solvant

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

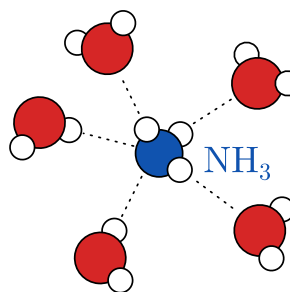
Qui se ressemble s'assemble !

Exemple AM2.3 : 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 toutes ses propriétés.



van der Waals
(ion - dipôle)



liaisons H

FIGURE AM2.3 – Solvation de Cl^- et NH_3 par l'eau